

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**PETULA PRESOTTO**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS A  
PARTIR DE RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DE SERPENTINITO:  
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

**CURITIBA**  
**2012**

**PETULA PRESOTTO**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS A  
PARTIR DE RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DE SERPENTINITO:  
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientador: Dr. Sc. Vsévolod Mymrine

**CURITIBA**

**2012**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e sete dias do mês de setembro de 2012, na Sala de Reuniões do PIPE - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima trigésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Vsévolod Mymrine (UFPR), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Pedro Ramos da Costa (UTFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **PETULA PRESOTTO** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DA MINERAÇÃO DE SERPENTINITO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 27 de setembro de 2012.

  
Prof. Dr. Vsévolod Mymrine  
Orientador

  
Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte  
Examinador

  
Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa  
Examinador

## DEDICATÓRIA

“A minha irmã e amiga, Monia, pelo constante apoio, compreensão, paciência e incentivo para que nunca desistisse de lutar pelos meus ideais. A minha mãe, Diana, e ao meu pai João Carlos que sempre me ajudaram e proporcionaram as condições necessárias para que eu chegasse até aqui”.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Dr. Vsevolod Mymrine, meu orientador acadêmico, pelo seu incondicional apoio, disponibilidade, ensinamentos e o constante incentivo neste trabalho.

Aos professores da Universidade Federal do Paraná (UFPR), especialmente aos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), pelas contribuições, ensinamentos e orientações durante o período do curso, e aos funcionários pela cordialidade, presteza e gentileza que fui sempre atendida.

Aos colegas da Usina Piloto A, em especial, ao colega Walderson pelo apoio na realização nos trabalhos experimentais e companheirismo demonstrado.

À REUNI, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de estudos cedida, sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível.

Ao Prof. Dr. Haroldo Araújo Pontes, pelo uso do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR para a realização de ensaios e a confecção e armazenamento dos corpos-de-prova.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pela colaboração nos estudos da microestrutura e morfologia dos materiais.

Ao Dr. José Manoel do Departamento de Geologia, que abriu as portas do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), e aos funcionários pela colaboração nas análises química, mineralógica e granulométrica dos materiais.

A Dra. Silvana e bolsistas do Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira (LAIM) da UFPR pelo apoio nos ensaios de resistência mecânica.

Aos meus pais, João Carlos e Diana, pelo amor e carinho no decorrer de toda a minha vida.

Aos meus irmãos, em especial a minha irmã Monia, pela imensa paciência, tolerância e apoio incondicional nos momentos difíceis.

Aos meus sobrinhos, Luis Felipe, Mariana, Aisha e Pedro Henrique e aos meus diversos amigos pelos momentos de descontração.

Ao meu namorado Rafael pelo amor, compreensão e incentivo nas últimas etapas desta pesquisa.

A todos os demais que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

## MENSAGEM

“... a alegria de ser um eterno aprendiz...”.

(Gonzaguinha)

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é desenvolver novos materiais cerâmicos a partir de resíduos provenientes da mineração de serpentinito, mediante ajuste de composição com argila vermelha e resíduo de vidro. As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas através de análise química, mineralógica, granulométrica e microestrutural. Foram desenvolvidas seis formulações a base de resíduo da mineração de serpentinito e argila Taguá, o qual três das seis composições foram ajustadas com adição de vidro residual. As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem uniaxial e submetidos à queima em forno elétrico nas temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C. Os corpos cerâmicos assim obtidos foram caracterizados segundo suas propriedades físicas (massa específica aparente, absorção de água e retração linear) e mecânicas (resistência à flexão em três pontos). As propriedades finais variaram de acordo com as proporções das matérias-primas utilizadas e temperatura de queima. Os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão atingiram valores na faixa de 3,0 a 57,0 MPa e os índices de absorção de água e de retração linear variaram entre 0,28 a 17,61% e 5,80 a 11,66%, respectivamente. O estudo dos processos físico-químicos de interação da cerâmica com 70% de resíduo da extração de serpentinito e 30% de argila, através dos métodos de DRX e MEV/EDS, têm como resultado a formação de novas fases cristalinas, tais como: quartzo, enstatita e silicato de magnésio, além da presença de porosidade com fases vítreas nas diferentes temperaturas de queima investigadas.

**Palavras-chave:** resíduo, serpentinito, vidro, argila, cerâmica.

## **ABSTRACT**

The objective of this work is to develop new ceramic materials of waste from serpentinite extraction by adjusting the combination of red clay and glass waste. The used raw materials were characterized through chemical, mineralogical, granulometric and microstructural analysis. Six formulations have been developed based on the waste from serpentinite mining and red clay, which three of the six compositions have been adjusted with the addition of residual glass. The ceramic bodies were formed by uniaxial pressing and subjected to burn in an electric oven at temperatures of 1100°C, 1200°C, 1250°C and 1300°C. The ceramic samples obtained this way were characterized according to their physical properties (apparent specific gravity, water absorption and linear shrinkage) and the mechanical (three points bending strength). The final properties varied according to the proportions of raw materials and firing temperature. The test results of flexural strength values achieved in the range 3.0 to 57.0 MPa and the rate of water absorption and linear shrinkage ranging from 0.28 to 17.61% and 5.80 to 11.66%, respectively. The study of the physico-chemical processes of ceramic interaction with 70% of waste from serpentinite mining and 30% clay through XRD and SEM/EDS methods have as a result the formation of new crystalline phases, such as: quartz, enstatite and magnesium silicate as well as the presence of porosity with vitreous phases in the several firing temperatures which were observed.

**Key-words:** Waste, serpentinite, glass, clay, ceramic.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rocha Serpentinito.....	32
Figura 2 – Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho .....	41
Figura 3 – Matérias-primas do estudo: resíduo da mineração de serpentinito, argila Taguá e resíduo de vidro.....	42
Figura 4 – A) Molde utilizado na compactação dos corpos-de-prova; B) Corpo-de-prova da Cerâmica V queimado à 1100°C e corpo-de-prova da Cerâmica I queimado à 1300°C .....	48
Figura 5 – Difratoograma do resíduo da mineração de serpentinito.....	56
Figura 6 – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo da mineração de serpentinito.....	57
Figura 7 – Micrografias do resíduo da mineração serpentinito. Ampliação: A) x300; B) x800; C) x3000 .....	57
Figura 8 – Difratoograma da argila Taguá.....	59
Figura 9 – Distribuição de tamanho de partícula da argila Taguá .....	60
Figura 10 – Micrografias da argila Taguá. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000 .....	61
Figura 11 – Difratoograma do resíduo de vidro .....	62
Figura 12 – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de vidro.....	63
Figura 13 – Micrografias do resíduo de vidro. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.....	64
Figura 14 – Variação da resistência à flexão (RF) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas.....	65
Figura 15 – Corpo-de-prova da Mistura VI queimado à 1250°C.....	67
Figura 16 – Variação da massa específica aparente (MEA) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas.....	68
Figura 17 – Variação da retração linear (RL) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas .....	69
Figura 18 – Variação da absorção de água (AA) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas.....	71
Figura 19 – Difratoograma da Cerâmica I à 1100°C .....	73
Figura 20 – Difratoograma da Cerâmica I à 1200°C .....	74
Figura 21 – Difratoograma da Cerâmica I à 1300°C .....	75

Figura 22 – Micrografias da Cerâmica I à 1100°C. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.....	76
Figura 23 – Micrografias da Cerâmica I à 1250°C. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.....	77
Figura 24 – Micrografias da Cerâmica I à 1300°C. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos resíduos sólidos (NBR 10.004, 2004) .....	29
Tabela 2 – Composições investigadas .....	47
Tabela 3 – Composição química do resíduo da mineração de serpentinito (% em massa).....	54
Tabela 4 – Identificação dos picos do difratograma do resíduo da mineração de serpentinito.....	56
Tabela 5 – Composição química da argila Taguá (% em massa) .....	58
Tabela 6 – Identificação dos picos do difratograma da argila Taguá .....	59
Tabela 7 – Composição química do resíduo de vidro (% em massa) .....	61
Tabela 8 – Identificação dos picos do difratograma do resíduo de vidro.....	63
Tabela 9 – Resistência à flexão em função das temperaturas de queima .....	65
Tabela 10 – Massa específica aparente em função das temperaturas de queima....	67
Tabela 11 – Retração linear em função das temperaturas de queima .....	69
Tabela 12 – Absorção de água em função das temperaturas de queima .....	70
Tabela 13 – Identificação dos picos do difratograma da Cerâmica I à 1100°C .....	73
Tabela 14 – Identificação dos picos do difratograma da Cerâmica I à 1200°C .....	74
Tabela 15 – Identificação dos picos do difratograma da Cerâmica I à 1300°C .....	75
Tabela 16 – Composição química analisada por EDS nos pontos A, B, C e D da Cerâmica I à 1250°C (Figura 22 – C) e suas respectivas porcentagens (% em massa).....	77
Tabela 17 – Composição química analisada por EDS nos pontos E e F da Cerâmica I à 1300°C (Figura 23 – C) à 1300°C e suas respectivas porcentagens (% em massa).....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C	Antes do nascimento de Cristo
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
LAIM	Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MME	Ministério de Minas e Energia
NBR	Norma Brasileira
PIPE	Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia
PR	Paraná
RJ	Rio de Janeiro
SC	Santa Catarina
SGM	Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral
UFPR	Universidade Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius/ minuto – Unidade de taxa de aquecimento
µm	Micrômetro ou micron – Unidade de comprimento
AA	Absorção de água
AT	Argila Taguá
cm	Centímetro – Unidade de comprimento
CP	Corpo-de-prova
E.A.	Erro Absoluto
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FRX	Fluorescência de raios X
g	Grama – Unidade de massa
g/cm <sup>3</sup>	grama/ centímetro cúbico – Unidade de densidade
h	Horas – Unidade de tempo
Km	Quilômetro – Unidade de comprimento
kV	Quilovolt – Unidade de tensão elétrica
mA	Miliampere – Unidade de corrente elétrica
MEA	Massa Específica Aparente
Mesh	Mesh Tyler – Medida de abertura de peneira
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mm	Milímetros – Unidade de comprimento
MPa	Mega Pascal – Unidade de Tensão
N	Newton – Unidade de força
P.F	Perda ao Fogo
R\$	Real – Unidade monetária
RF	Resistência à Flexão
RL	Retração Linear
RMS	Resíduo da mineração de serpentinito
RV	Resíduo de vidro
s	Segundo – Unidade de tempo

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO 1

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
1.1.	MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	16
1.2.	OBJETIVOS	17
1.2.1.	Objetivo geral	17
1.2.2.	Objetivos específicos	18
1.3.	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	18
1.4.	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	19

### CAPÍTULO 2

<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	21
2.1.	MATERIAIS CERÂMICOS	21
2.2.	MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS	22
2.3.	MASSA CERÂMICA	23
2.4.	CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS	23
2.4.1.	Cerâmica Vermelha	24
2.4.2.	Materiais Refratários	25
2.5.	PROCESSO DE FABRICAÇÃO	26
2.5.1.	Preparação da matéria-prima e da massa cerâmica	26
2.5.2.	Conformação	27
2.5.3.	Tratamento Térmico	27
2.5.3.1.	Secagem	28
2.5.3.2.	Queima	28
2.6.	RESÍDUOS SÓLIDOS	29
2.6.1.	Aproveitamento de resíduos sólidos na indústria cerâmica	30
2.7.	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NESTA PESQUISA	31
2.7.1.	Resíduo da mineração de serpentinito	31
2.7.2.	Argila Taguá	33
2.7.3.	Resíduo de vidro	36

### CAPÍTULO 3

<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E METÓDOS</b>	40
3.1.	MATERIAIS	40
3.2.	MÉTODOS	40

3.2.1.	Preparação das matérias-primas .....	41
3.2.2.	Caracterização das matérias-primas.....	43
3.2.2.1.	Análise química.....	43
3.2.2.2.	Análise mineralógica .....	44
3.2.2.3.	Análise granulométrica.....	45
3.2.2.4.	Análise microestrutural.....	46
3.2.3.	Formulação das massas cerâmicas.....	47
3.2.4.	Conformação dos corpos-de-prova.....	47
3.2.5.	Secagem e queima dos corpos-de-prova .....	48
3.2.6.	Caracterização das cerâmicas obtidas .....	48
3.2.6.1.	Propriedades mecânicas e físicas.....	49
3.2.6.1.1.	Resistência à flexão .....	49
3.2.6.1.2.	Massa específica aparente .....	50
3.2.6.1.3.	Retração linear.....	51
3.2.6.1.4.	Absorção de água.....	51
3.2.6.2.	Processos físico-químicos de formação das novas estruturas .....	52

## **CAPÍTULO 4**

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>54</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	54
4.1.1.	Resíduo da mineração de serpentinito.....	54
4.1.1.1.	Análise química.....	54
4.1.1.2.	Análise mineralógica .....	55
4.1.1.3.	Análise granulométrica.....	56
4.1.1.4.	Análise microestrutural.....	57
4.1.2.	Argila Taguá.....	58
4.1.2.1.	Análise química.....	58
4.1.2.2.	Análise mineralógica .....	58
4.1.2.3.	Análise granulométrica.....	60
4.1.2.4.	Análise microestrutural.....	60
4.1.3.	Resíduo de vidro .....	61
4.1.3.1.	Análise química.....	61
4.1.3.2.	Análise mineralógica .....	62
4.1.3.3.	Análise granulométrica.....	63
4.1.3.4.	Análise microestrutural.....	64

4.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS OBTIDAS .....	64
4.2.1.	Propriedades mecânicas e físicas.....	64
4.2.1.1.	Resistência à flexão .....	64
4.2.1.2.	Massa específica aparente .....	67
4.2.1.3.	Retração linear.....	68
4.2.1.4.	Absorção de água.....	70
4.2.2.	Processos físico-químicos de formação das novas estruturas .....	72
4.2.2.1.	Análise mineralógica .....	72
4.2.2.2.	Análise microestrutural e análise química elementar .....	76
<b>CAPÍTULO 5</b>		
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	80
<b>CAPÍTULO 6</b>		
6.	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	82
7.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	83



## **CAPÍTULO 1**

### **1. INTRODUÇÃO**

#### **1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO**

Os resíduos industriais e urbanos vêm se tornando um dos mais sérios problemas que a sociedade moderna enfrenta. Sua deposição de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente e a contaminação dos mananciais de água e do solo (MENEZES *et al.*, 2002).

No modelo de produção atual, os resíduos sempre são gerados, tanto para bens de consumo duráveis (edifícios e estradas) como não-duráveis (embalagens). Neste processo, a produção utiliza, em grande escala, matérias-primas não-renováveis. Este modelo, até então, não apresentava problemas, devido à abundância de matérias-primas naturais e a menor quantidade de pessoas incorporadas à sociedade de consumo (JOHN, 1999; JOHN, 2000; CURWELL; COOPER, 1998).

Com a intensa industrialização, o surgimento de novas tecnologias, crescimento populacional e o aumento de pessoas em centros urbanos e a diversificação do consumo de bens e serviços, os resíduos se transformaram em graves problemas urbanos com um gerenciamento oneroso e complexo. A escassez de área de deposição de resíduos causada pela ocupação e valorização de áreas urbanas, os altos custos sociais no gerenciamento de resíduos, os problemas de saneamento público e a contaminação ambiental são alguns destes problemas (JOHN, 2000; GÜNTHER, 2000; PINTO, 1999).

Uma das formas de solução para os problemas citados é a reciclagem de resíduos, essencial para o desenvolvimento sustentável de qualquer país, uma vez que a geração desses é inevitável. As vantagens potenciais da reciclagem para a sociedade são: a preservação de recursos naturais, a economia de energia, a geração de empregos, a redução da poluição, o volume de aterros, entre outros (JOHN, 1999; JOHN, 2000).

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico, faz da indústria cerâmica como uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos (MENEZES *et al.*, 2002).

O aproveitamento de resíduos provenientes de diferentes processos industriais motivou o desenvolvimento de um trabalho que avalie a possibilidade de obter um novo produto cerâmico com características próprias, semelhante aos que são confeccionados pelas indústrias cerâmicas que trabalham com argila pura, obtido a partir de resíduos provenientes da indústria extrativa de serpentinito e resíduos de vidro de corte em combinações com argila vermelha proveniente da região metropolitana de Curitiba.

A utilização de resíduo da mineração de serpentinito torna-se viável devido às suas características físico-químicas semelhantes às argilas utilizadas na cerâmica tradicional e, a incorporação do resíduo de vidro na massa cerâmica tem como principal característica a capacidade de diminuir a temperatura de formação da fase líquida durante o processo de queima dos corpos cerâmicos (fundente), possibilitando reduções no custo de fabricação e melhores propriedades mecânicas da peça cerâmica.

Portanto, esses resíduos têm grande potencial, mediante ajuste na composição, de serem reutilizados como matérias-primas na indústria cerâmica. Desta forma, dá-se uma destinação a estes resíduos, agregando valor ao mesmo e minimizando o impacto ambiental, seja pela redução de disposição de resíduos em depósitos, ou pela redução do consumo de matérias-primas não renováveis. Além disso, estudos como estes podem resultar em novos materiais de melhor qualidade e de custos mais baixos.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. Objetivo geral

Desenvolver novos materiais cerâmicos a partir do aproveitamento de resíduos provenientes da indústria extrativa de serpentinito, mediante ajuste de composição com argila vermelha e resíduo de vidro, através do desenvolvimento de novas formulações, e desta forma, caracterizar as cerâmicas obtidas, avaliando o seu potencial de emprego industrial.

#### 1.2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as matérias-primas – resíduo da mineração de serpentinito, argila Taguá e resíduo de vidro – através de análise química, mineralógica, granulométrica e microestrutural;
- Desenvolver novas composições de cerâmica vermelha a partir das matérias-primas supracitadas, como também avaliar a utilização de elevados teores de resíduos da mineração de serpentinito (até 70% em peso) em formulações de massas cerâmicas;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas das peças cerâmicas, por meio de ensaios e medidas de massa específica aparente, retração linear, absorção de água e resistência à flexão em três pontos;
- Determinar, dentre as cerâmicas obtidas, qual delas obteve melhor desempenho mecânico e estudar os processos físico-químicos de interação deste novo material;
- Desenvolver tecnologia em nível laboratorial para a obtenção de um novo material cerâmico.

#### 1.3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto aos resultados e sua interpretação. São elas:

- A coleta dos resíduos da mineração de serpentinito e de vidro foi realizada pelas empresas geradoras de forma aleatória e, portanto, uma nova coleta pode gerar um resíduo com características químicas, mineralógicas e granulométricas diferentes.

- A argila utilizada nas formulações cerâmicas foi coletada nas jazidas de Campo Tenente – PR, na forma natural, e posteriormente cominuída para a utilização, sendo a amostragem aleatória.
- A conformação dos corpos cerâmicos foi realizada em laboratório por prensagem uniaxial. A utilização de outros processos de conformação pode acarretar em modificações em sua densificação e formação da microestrutura.
- As dimensões do corpo-de-prova são bastante reduzidas em relação ao processo industrial, propiciando muitas vezes o mascaramento de defeitos que poderiam auxiliar na avaliação das propriedades analisadas.
- A etapa de queima praticada em laboratório difere substancialmente da praticada em ambiente industrial, seja, pela taxa de aquecimento, pelos patamares de queima, assim como pelo tipo de equipamento utilizado.
- Devido à escassez de estudos que referenciam a utilização do resíduo da mineração de serpentinito em massas cerâmicas de argila vermelha, dificultou a comparação dos resultados obtidos.

#### 1.4. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado em seis capítulos.

O capítulo 1 é composto pela parte introdutória, apresentando-se a problemática e a justificativa do tema escolhido, bem como os objetivos a serem atingidos e as limitações do trabalho de pesquisa.

O capítulo 2 consta de revisão da literatura, fornecendo um breve histórico sobre os materiais cerâmicos, bem como suas definições, propriedades e classificações, enfatizando-se sobre o segmento da cerâmica vermelha e materiais refratários. São apresentadas também as matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica, assim como as massas cerâmicas e as principais etapas do processo de fabricação. Além disso, o capítulo fornece uma breve revisão sobre resíduos sólidos, bem como o seu aproveitamento na produção de novos materiais cerâmicos, abordando os aspectos gerais dos materiais utilizados nesta pesquisa.

No capítulo 3 está descrita a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, assim como as técnicas, os materiais e os equipamentos empregados durante a execução do trabalho.

Já no capítulo 4 são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos por meio das técnicas descritas no capítulo anterior.

O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas no decorrer da pesquisa, demonstrando a possibilidade do material desenvolvido ser utilizado na fabricação de cerâmica vermelha.

Por fim, o capítulo 6 apresenta algumas sugestões para futuros trabalhos desenvolvidas na área em questão.

## **CAPÍTULO 2**

### **2. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **2.1. MATERIAIS CERÂMICOS**

Conforme Bauer (2000), Pauletti (2001) e Santos (1975), a palavra cerâmica é derivada do vocábulo grego *keramikos*, que significa “feito de terra”. Segundo Moraes (2007) é uma arte antiga que acompanha a história da humanidade, desde o período pré-neolítico, quando se percebeu que a argila, quando deixada sob o sol escaldante, endurecia.

Os primeiros objetos cerâmicos elaborados com forma bem definida tinham utilidade de armazenar água e alimentos. No entanto, pode-se dizer que os objetos cerâmicos feitos de maneira mais sistemática surgiram no período neolítico, quando o homem constatou que o calor endurecia a argila. Existem indícios da atividade cerâmica em todas civilizações (MORAIS, 2007).

Há relatos da atividade de fabricação da cerâmica no Brasil desde antes da chegada dos colonizadores portugueses, em 1500. A cerâmica mais elaborada foi detectada na Ilha de Marajó, que compreendia técnicas de raspagem, incisão, excisão e pintura altamente elaboradas. Entretanto, estudos arqueológicos indicam que a presença de cerâmica mais simples ocorreu na região amazônica, há mais de 5000 anos atrás (SEBRAE, 2008).

Após a Segunda Guerra Mundial, ocorreu grande expansão do parque cerâmico nacional, com a instalação de inúmeras indústrias e de produção diversificada. Até então, a produção estava concentrada no ramo de produtos de queima vermelha para a construção civil. As novas unidades fabris, de porte variado, passaram a produzir materiais de revestimento (pisos, azulejos e pastilhas), cerâmica sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça e porcelana de mesa, de adorno e técnica, materiais abrasivos e refratários (DUALIBI FILHO & ROCHA, 1988).

A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem, e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (BUSTAMANTE & BRESSIANI, 2000).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica – ABC (2011a), cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas. São tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor e mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, mas muito frágeis (CALLISTER, 1994).

## 2.2. MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

As matérias-primas utilizadas na fabricação dos produtos cerâmicos originam-se na natureza. Algumas são incorporadas aos produtos em sua forma natural, outras são previamente beneficiadas e processadas (VAN VLACK, 1973).

De modo geral, classifica-se as matérias-primas cerâmicas em dois grupos: (i) plásticos (materiais argilosos) e (ii) não plásticos (fundentes, inertes, carbonatos, talcos) (BORBA *et al.*, 1996). As matérias-primas plásticas conferem importantes características na fase de conformação das peças cerâmicas, tais como trabalhabilidade e resistência mecânica a cru, e no processamento térmico, como estrutura e cor (MOTTA *et al.*, 2002).

As matérias-primas não-plásticas também atuam nas fases de conformação e secagem, diminuindo a retração das peças e favorecendo a secagem, e na fase do processamento térmico, quando desempenham o papel mais relevante, controlando as transformações, as deformações e a sinterização. Devido principalmente ao seu papel na fase de queima, os materiais não-plásticos são ainda qualificados de inertes, vitrificantes e fundentes (MOTTA *et al.*, 2002).

As argilas são as principais matérias-primas da indústria cerâmica e, portanto, são utilizadas em grandes quantidades. Para serem economicamente viáveis é necessário que essas matérias-primas tenham um custo de extração e beneficiamento baixo.

A grande diversidade de argila encontrada na superfície da Terra permite que se obtenham produtos cerâmicos com as mais diversas características tecnológicas. O entendimento das características físicas, químicas e mecânicas das argilas é fundamental no processamento cerâmico, a fim de se obter informações para a avaliação de seus usos específicos e obter produtos de boa qualidade (MOTTA *et al.*, 2004). São exemplos, os pesquisadores, Dondi (1999), Hajjaji e colaboradores (2002), Sei *et al.* (2004), Dutra *et al.* (2006) e Grun (2007) que caracterizaram argilas de diferentes regiões do mundo, com o intuito de fornecer dados e parâmetros para seu uso como matéria-prima de produtos cerâmicos.

### 2.3. MASSA CERÂMICA

O termo massa cerâmica corresponde a uma mistura de matérias-primas preparadas para a fabricação de um produto cerâmico. As massas cerâmicas tradicionais são denominadas de acordo com características particulares, tais como cor, textura e conformação (CORREIA, 2004).

A indústria cerâmica possui uma massa para cada produto. Essa massa estabelece a proporção, em peso ou em volume, das diversas matérias-primas utilizadas (MELCHIADES, QUINTERO & BOSCHI, 1997). A seleção de matérias-primas componentes da massa cerâmica deve ter como critério básico, as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação (BORBA *et al.*, 1996).

Na fabricação de peças cerâmicas é comum a mistura de dois ou mais materiais para a composição da massa (VIEIRA, MONTEIRO & DUALIBI FILHO, 2001), além de aditivos e água ou outro meio (ABC, 2011b). Dificilmente uma única matéria-prima fornecerá sozinha a melhor estrutura interna e qualidade possível à massa cerâmica (PÉREZ *et al.*, 2010). Essa formulação de massa busca, em geral de forma empírica, uma composição ideal de plasticidade e fusibilidade, de modo a possibilitar uma fácil compactação e resistência mecânica na queima (MOTTA, ZANARDO & CABRAL JUNIOR, 2001).

### 2.4. CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS



Segundo Carter e Norton (2007) existem duas classificações entre as cerâmicas: tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais são geralmente fabricadas a partir de matérias-primas naturais e processadas por métodos convencionais (GODINHO, 2004). As cerâmicas avançadas são feitas a partir de materiais altamente refinados ou sintéticos, e muitas vezes, têm microestruturas projetadas para otimizar as propriedades mecânicas (WACHTMAN *et al.*, 2008). Enquanto as cerâmicas tradicionais à base de argila tem sido usada por mais de 25.000 anos, as cerâmicas avançadas foram desenvolvidas nos últimos 100 anos (CARTER & NORTON, 2007).

No Brasil, de acordo Bustamante e Bressiani (2000), convencionou-se em definir o setor cerâmico em segmentos que se diferenciam pelos produtos obtidos e mais precisamente pelos mercados aos quais estes se inserem. O segmento que se destaca é o da cerâmica vermelha, devido ao volume de produção e ao grande mercado consumidor. Outro setor importante da indústria cerâmica utilizado em larga escala é a cerâmica refratária (DAL BÓ, BARBETTA & HOTZA, 2007).

A cerâmica vermelha e os materiais refratários enquadram-se dentro das cerâmicas tradicionais, são grandes consumidores de matérias-primas minerais e a grande maioria das unidades fabris, bem como as minerações, concentram-se geograficamente nas regiões Sul e Sudeste.

#### 2.4.1. Cerâmica Vermelha

A cerâmica vermelha, também conhecida como cerâmica estrutural, é caracterizada por produtos oriundos da argila ou misturas contendo argila, através de moldagem, secagem e queima. Caracteriza-se pela cor vermelha de seus produtos, que são tijolos, blocos, telhas, tubos, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais e agregados leve de argila expandida (MOTTA, ZANARDO & CABRAL JUNIOR, 2001).

No Brasil, o setor de cerâmica vermelha conta com aproximadamente 7.400 unidades produtivas e gera em torno de 293 mil empregos diretos (IBGE, 2009). Estimativas elaboradas pela Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério de Minas e Energia (2010a) indicam que a produção de cerâmica vermelha em 2010 (ano base 2009) foi cerca de 84,8 bilhões de peças,

correspondendo a 70% de blocos/tijolos e 30% de telhas, estimando-se um faturamento de R\$ 7 bilhões.

Quando comparado à Espanha, um dos maiores produtores de cerâmica vermelha da Europa, com cerca de 30 milhões de toneladas por ano de argila e os Estados Unidos, com 20 milhões de toneladas por ano, o consumo e a produção do Brasil colocam o país como um dos maiores do mundo, ficando atrás apenas da China e Índia (SGM/MME, 2010b).

Entre os segmentos cerâmicos, a cerâmica vermelha responde pela maior parcela do consumo de argila, devido ao grande número de indústrias e ao fato de ser praticamente o único tipo de matéria-prima empregada em seus processos produtivos (DUTRA *et al.*, 2006).

Inúmeros estudos buscam avaliar as características e propriedades tecnológicas de argilas brasileiras utilizadas como matéria-prima na fabricação de cerâmica vermelha. São exemplos os pesquisadores, Soares e colaboradores (1998), Vieira *et al.* (2000), Teixeira *et al.* (2004), Souza *et al.* (2005), Morais e Sposto (2006), Macedo *et al.* (2008), Ramos *et al.* (2010).

#### 2.4.2. Materiais Refratários

Os refratários são produtos que pertencem ao universo da cerâmica que possuem a característica principal de resistir às altas temperaturas (por definição, a sua temperatura de fusão deve ser superior a 1580°C). Não devem, porém, serem apenas resistentes ao calor, mas, possuírem também outras características como: baixo coeficiente de dilatação térmica, alta resistência à compressão, impactos, saltos térmicos, e não devem reagir com as substâncias as quais venham a ter contato (SANTOS, 1989).

Os materiais refratários são comercializados em uma grande variedade de formas, mas os tijolos são a forma mais comum. Dentre as aplicações típicas, podem ser citados revestimentos de fornos para refino de metais, fabricação de vidro, tratamento térmico metalúrgico e geração de energia (DAL BÓ, BARBETTA & HOTZA, 2007).

A composição química dos refratários pode variar consideravelmente, dependendo do campo específico de uso (HANUSKOVÁ & CANNIO, 2011).

Segundo Lobato (2009), os refratários estão divididos quimicamente em duas categorias principais: básicos e não-básicos. Os refratários básicos são compostos essencialmente por minerais a base de magnésio e cálcio. Os refratários não-básicos, por sua vez, são compostos principalmente por minerais a base de sílica e alumina.

O consumo anual de refratários no Brasil vem se mantendo próximo a 500.000 toneladas por ano, sendo que produtos importados representam entre 5 e 10% deste valor. O faturamento anual está ao redor de R\$ 1,4 bilhão, gerando entre 5.000 e 6.000 empregos diretos e indiretos (LOBATO, 2009).

O setor de refratários é dominado por empresas com alto padrão de organização e profissionalismo e é formado por cerca de 30 empresas. Os principais insumos minerais para produção de refratários são magnésia e alumina em suas diversas formas (LOBATO, 2009).

## 2.5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO

De acordo com a ABC (2011b), os processos de fabricação empregados pelos diversos segmentos cerâmicos assemelham-se parcial ou totalmente. Compreendem as etapas de: preparação da matéria-prima e da massa, conformação da peça e tratamento térmico.

### 2.5.1. Preparação da matéria-prima e da massa cerâmica

Grande parte das matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica tradicional é natural e, portanto, a sua extração é realizada a “céu aberto”, antecedidas de estudos das características do material a ser explorado. Após a mineração, os materiais devem ser desagregados ou moídos, classificados de acordo com a granulometria e muitas vezes também purificados. As matérias-primas sintéticas geralmente são fornecidas prontas para o uso (ABC, 2011b).

A preparação da massa tem como objetivo proporcionar uma mistura íntima e homogênea das matérias-primas, bem como dos aditivos e adequar a massa para a etapa de conformação (ALBARO, 2000).

Segundo Coelho (2002), Bertuol (2003) e Vicenzi (1999), a massa para fabricação de produtos cerâmicos é dita ideal quando cumpre uma série de condições, tais como: i) a relação entre materiais plásticos e não-plásticos deve ser tal que confira à massa cerâmica plasticidade necessária para permitir a conformação e proporcionar adequada resistência mecânica à verde, como também a massa cerâmica deve apresentar uma adequada composição química e mineralógica de modo que as transformações físico-químicas, que têm lugar durante o processo de queima, confirmem ao produto acabado as características desejadas.

### 2.5.2. Conformação

A etapa de conformação é fundamental, visto que o material adquire a forma e características estruturais pretendidas (FREITAS *et al.*, 2009). Segundo Reed (1995) e Albaro (2000), a prensagem é o procedimento de conformação mais utilizado na indústria cerâmica, devido a sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, com baixa tolerância dimensional.

Distinguem-se duas grandes modalidades de prensagem: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na primeira, a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de um ou vários punções rígidos. Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado (ALBARO, 2001).

### 2.5.3. Tratamento Térmico

Segundo Santos (1989), o processamento térmico é de fundamental importância para obtenção dos produtos cerâmicos, pois dele dependem o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos. Esse tratamento compreende as etapas de secagem e queima das peças já preparadas e conformadas.

### 2.5.3.1. Secagem

O objetivo da secagem é o de eliminar a água utilizada na etapa de conformação, necessária para a obtenção de uma massa plástica. A secagem pode ser natural (exposição das peças ao ar livre) ou forçada (secadores intermitentes ou contínuos) (VIEIRA *et al.*, 2003).

Quando a secagem é natural, a sua duração é função das condições de estado do ar atmosférico (temperatura e umidade relativa) e da ventilação do local, podendo chegar a períodos de até seis semanas. A secagem artificial é realizada em fornos a temperatura de 80°C a 110°C e o seu período de secagem depende das características da matéria-prima, do formato das peças e do tipo do secador, entretanto há uma variação média de 12 a 40 horas (PAULETTI, 2001).

A água deve ser eliminada de forma lenta e gradual de maneira a evitar tensões, e conseqüentemente, defeitos. Durante a secagem, o teor de umidade dos produtos reduz de 20 a 25% após a extrusão ou prensagem, para 6 a 10% após a secagem (COUVIGNOU, 2007; SANTOS, 2001).

### 2.5.3.2. Queima

Na queima, os produtos cerâmicos adquirem suas propriedades finais, tais como resistência mecânica e cor, dentre outras. As peças, após secagem, são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se entre 800°C a 1700°C, em fornos contínuos ou intermitentes, que operam em três fases: i) aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada; ii) patamar durante certo tempo na temperatura especificada; iii) resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C (ABC, 2001b).

O processo de queima ocorre em três estágios: i) reações preliminares a sinterização, que incluem a queima da matéria orgânica e a eliminação de produtos de decomposição e oxidação; ii) sinterização, que é a consolidação caracterizada pela contração (implica que dentro do produto as partículas se unem em um agregado que possui resistência mecânica) e densificação do produto; iii) resfriamento (REED, 1995).

## 2.6. RESÍDUOS SÓLIDOS

A geração de resíduos torna-se uma questão preocupante para a sociedade. São gerados milhares de toneladas por ano de resíduos de fontes diversas que são dispostos de forma irregular e precária no país. A disposição incorreta pode gerar danos como: a contaminação da água, do solo, e principalmente na saúde da população, uma vez que a presença de substâncias tóxicas nos resíduos industriais têm a capacidade de bioacumulação nos seres vivos, podendo entrar na cadeia alimentar e chegar até o homem (SISSINO, 2003).

Segundo a lei nacional de resíduos sólidos (Lei 12.305/2010) é de responsabilidade do poder público, fabricantes, importadores, distribuidores ou comerciantes, a responsabilidade relacionada ao ciclo de vida de todo o tipo de produto, ou seja, das etapas como desenvolvimento, obtenção de matérias-primas, insumos, processo produtivo, consumo e a disposição final do produto.

Para que um resíduo tenha destino e armazenamento adequado, é necessário que ele seja classificado de acordo com as normas brasileiras. A norma NBR 10.004 (ABNT, 2004) define que os resíduos sólidos são os que se encontram nos estados sólido e semi-sólido, resultantes das atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviços e de varrição. Esta norma classifica os resíduos sólidos como (Tabela 1):

Tabela 1 – Classificação dos resíduos sólidos (NBR 10.004, 2004).

<b>Classificação dos resíduos sólidos</b>		
<b>Classe I</b>	<b>Classe II</b>	
Perigosos	Não Perigosos	
	<b>Tipo A</b>	<b>Tipo B</b>
	Não-inertes	Inertes

A amostragem dos resíduos é normatizada pela NBR 10.007 (ABNT, 2004), que especifica a coleta, preservação, estocagem e as condições a serem observadas antes e durante a coleta que a amostra seja representativa. A norma define um plano de amostragem que deve incluir os pontos de amostragem, tipos de amostradores, número de amostras a coletar, seus volumes, número e tipo de frascos de coleta, métodos de preservação e tempo de estocagem.

Os resíduos podem ser aproveitados como fonte energética, ou como matéria-prima. Neste último caso, o resíduo pode ser criteriosamente introduzido no mesmo processo produtivo que o gerou, como ocorre na reciclagem, ou inserido em outro processo produtivo (CAMPREGHER, 2005).

#### 2.6.1. Aproveitamento de resíduos sólidos na indústria cerâmica

A utilização de resíduos na produção de novos materiais tem sido uma alternativa aplicada pelas indústrias, já que as favorece em termos econômicos e ambientais. A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na incorporação de resíduos industriais, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos, aliado às características físico-químicas das matérias-primas cerâmicas e às particularidades do processamento cerâmico.

Inúmeros autores têm estudado o uso de resíduos como matéria-prima para produtos cerâmicos, em especial para o setor estrutural (cerâmica vermelha). Dentre eles, Acchar *et al.* (2006) e Dhanapandian *et al.* (2010) mostraram que é possível adicionar concentrações elevadas de rejeito de mármore e granito em massas argilosas sem prejudicar a qualidade do produto final. A caracterização do resíduo de granito em termos de composição química, distribuição de tamanho de partículas, difração de raios X e análise térmica realizada no estudo de Vieira e seus colaboradores (2004), também mostrou que esse resíduo possui características favoráveis como matéria-prima alternativa para a fabricação de produtos cerâmicos.

Os resultados experimentais do estudo de Oliveira e Holanda (2004) indicaram que massas cerâmicas incorporadas com resíduo sólido, proveniente do setor siderúrgico, têm potencial para serem empregadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha para a construção civil. Outros estudos com a utilização de resíduos da indústria siderúrgica em composições de massa cerâmica vermelha podem ser verificados nos trabalhos de Shih e Chiang (2004), Andrade *et al.* (2006), Monteiro *et al.* (2007), Vieira *et al.* (2007) e El-Mahllawy (2008).

No estudo de Biachini e seus colaboradores (2005), a caracterização química e mineralógica de resíduos de demolição e construção mostrou ser viável a sua reutilização como componentes de cimentos e tijolos. Já os resultados do trabalho

de Acchar *et al.* (2009) indicaram que um teor de até 50% de resíduo de demolição e construção podem ser incorporados em uma mistura de argila industrial sem prejudicar as propriedades do produto final.

Na pesquisa de Silva (2008), a incorporação de até 15% de resíduo de gesso de revestimento em formulações de massa para cerâmica vermelha constituídas de argilas ilíticas e medianamente plásticas em sua composição, apresentou melhores resultados em termos das propriedades tecnológicas estudadas, tais como retração linear de queima, absorção de água, massa específica aparente e resistência mecânica à flexão, quando queimadas na temperatura de 950°C.

No estudo de Moreira, Manhães e Holanda (2005), a incorporação de até 20% de resíduo de rocha ornamental do tipo gnaisse e no trabalho de Menezes *et al.* (2007), a adição de até 50% de resíduo do beneficiamento de caulim, em massas argilosas apresentaram propriedades promissoras, tais como de absorção de água e resistência mecânica para serem utilizados na fabricação de blocos cerâmicos e telhas, dependendo da temperatura de queima.

## 2.7. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NESTA PESQUISA

### 2.7.1. Resíduo da mineração de serpentinito

O serpentinito é uma rocha metamórfica magnesiânica com mineralogia, normalmente, gerada por processos hidrotermais ou metamorfismo de baixo grau (Enciclopédia multimídia de minerais e atlas de rochas, 2011). É uma rocha formada, predominantemente, por serpentina, um silicato hidratado de magnésio (MACKENZI & ADAMS, 1997).

Existem três importantes minerais polimorfos no grupo da serpentina: antigorita, crisotila e lizardita, todos com a fórmula química próxima de  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (WHITE & DIXON, 2002). Estes podem estar associados à olivina, piroxênios e anfibólios.

A utilização da rocha serpentinito se dão, sobretudo, pelas suas propriedades físico-químicas. É um material isolante de calor, tem alta resistência mecânica e baixa condutibilidade elétrica, incombustível, tem grande durabilidade e flexibilidade,



resiste bem a substâncias químicas agressivas, e é capaz de filtrar microorganismos e outras substâncias nocivas.

Os serpentinitos (Figura 1) são rochas de coloração verde-escura a amareladas, maciças a fibrosas e de baixa dureza (ABIRROCHAS, 2004). Segundo Schumann (1972), são rochas que não se enquadram como mármore, são muitas vezes citados como tais porque admitem polimento perfeito e são muito apreciados como material de ornamentação.



Figura 1 – Rocha Serpentinito.

Entre suas aplicações destacam-se como ornamentais e de revestimentos, em siderúrgicas, como fundentes básicos, e ainda como agregados para a construção civil (PEDRAS CONGONHAS). Os serpentinitos também são utilizados na agricultura, como fonte de silicato de cálcio e magnésio (agrosilício) (KORNDÖFER, 2003).

As reservas de serpentinito no Brasil estão localizadas nos estados de Goiás, Minas Gerais e Paraná. Segundo os dados do Departamento Nacional de Produção Mineral do Ministério de Minas e Energia (2010), no Paraná, o serpentinito é extraído da região de Piên, aproximadamente a 100 km de Curitiba, onde existe uma jazida avaliada em torno de 64 milhões de toneladas. Em 2009, a quantidade da produção bruta de serpentinito industrial em Piên foi estimada em torno de 60 mil toneladas, gerando um faturamento em torno de R\$ 2.134.173,00 (MME/DNPM, 2010).

Em Piên, a atividade de extração de serpentinito se desenvolve em minas pequenas à céu aberto através das operações de desmonte (desagregação) efetuadas por meios mecânicos e com o uso de explosivos. Os materiais brutos obtidos neste processo são comercializados como produto mineral composto por silicatos.

No processo de extração de serpentinito são gerados grandes volumes de resíduos sólidos, os quais não têm valor econômico (estéreis) e geralmente são

descartados em lagos, rios, faixas de domínios de rodovias e ao redor das mineradoras (ou empresas de beneficiamento), causando uma série de agressões à fauna e flora, bem como à saúde da população, principalmente quando se encontra em forma seca e pulverulenta. A destinação adequada destes resíduos é uma preocupação atual e futura do setor de mineração.

Durante a mineração do serpentinito, parte deste minério não corresponde às normas de produção devido à falta de uniformidade sendo esta fração automaticamente encaminhada aos aterros das jazidas em formas de pedaços de rochas considerados como resíduos. Também, na mineração do serpentinito, podem ser considerados como resíduos, o pó de serpentinito (finos), resultantes dos processos de beneficiamento (corte e polimento) a que são submetidas as peças, e as placas que se quebram durante o corte e até mesmo após o polimento. Segundo o Ministério de Minas e Energia (2011), os processos de beneficiamento têm a finalidade de padronizar o tamanho dos fragmentos, remover minerais associados sem valor econômico e aumentar a qualidade, pureza ou teor do produto final.

A quantificação do volume de resíduos sólidos gerados pela atividade de mineração do serpentinito é difícil devido à complexibilidade e diversidade das operações e tecnologias utilizadas nos processos de beneficiamento. Não existe, por exemplo, um controle sistemático e em escala nacional sobre a quantidade de estéreis gerados.

O serpentinito e os resíduos provenientes da extração e beneficiamento desta rocha apresentam algumas características específicas, tais como sua fina granulometria e sua composição química predefinida, os quais o favorecem sua utilização como matérias-primas cerâmicas.

Antonov *et al.* (1994) mostraram que o serpentinito do depósito Sokolovskoe (sul de Sakhalin, Rússia) podem ser usados para a fabricação de refratários forsterita com adição de pó periclásio. Díaz e Torreccillas (2006) verificaram que lamas residuais de serpentinito apresentaram propriedades mineralógicas, químicas, térmicas e mecânicas que os tornam adequados como matérias-primas para a produção de porcelanato.

### 2.7.2. Argila Taguá

A argila é uma das matérias-primas mais importantes no processamento dos materiais cerâmicos, sendo utilizada em quase todos os tipos de produtos do setor (DUTRA *et al.*, 2006). As razões para o seu uso são: plasticidade, resistência mecânica após queima, além de possibilitar a aplicação de técnicas de processamento simples e estar disponível em grandes quantidades.

Segundo Santos (1989), a argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que pode ser aglomerado ou um pó, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade.

As argilas são, essencialmente, constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas conhecidas como “argilominerais”. Os tipos mais comuns de argilominerais (filossilicatos) são formados de folhas tetraédricas (T) de silício e octaédricas (O) de alumínio, e, com menor frequência, de magnésio e/ou ferro. Constituem unidades estruturadas na proporção 1:1 (TO) ou 2:1 (TOT). Além do arranjo estrutural, o espaçamento basal dessas unidades tipifica os argilominerais dos diversos agrupamentos, destacando-se os grupos da caulinita, illita e esmectita como os mais importantes do ponto de vista cerâmico (CABRAL JUNIOR *et al.*, 2008; MOTTA *et al.*, 2004).

Além dos argilominerais, as argilas contêm, geralmente, outros materiais, tais como matéria orgânica e algumas impurezas. A matéria orgânica na composição da argila, segundo Motta *et al.* (2001), contribui para maior plasticidade e resistência mecânica a cru das peças. Já a presença de impurezas como compostos a base de óxidos de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro agem como fundentes promovendo a vitrificação do corpo cerâmico durante a queima, densificando e proporcionando uma melhor resistência mecânica (SILVA, 2010).

O “Taguá” são folhelhos ou siltito de cores vermelha, amarela ou cinza, de boa plasticidade, em que predominam minerais argilosos do grupo da montmorillonita e da illita (BRANCO, 2009). A caulinita ocorre de forma secundária, concentrando-se, sobretudo, nos mantos de alteração mais evoluídos. Além disso, o Taguá apresenta alto conteúdo de material ferruginoso, o que propicia cor de queima avermelhada (CABRAL JUNIOR *et al.*, 2008; MOTTA *et al.*, 2004).

Os Taguás possuem ampla distribuição no território nacional e apresentam bom desempenho cerâmico, sobretudo no processamento térmico. Isto vem possibilitando o seu uso crescente, em substituição às argilas de várzea, na cerâmica vermelha, com vantagens técnicas e ambientais da extração, pois

constituem depósitos mais espessos e homogêneos, posicionados em situações topográficas mais favoráveis para a lavra-fora das áreas de inundação (CABRAL JUNIOR *et al.*, 2008; MOTTA *et al.*, 2004).

Um dos estudos realizados no Brasil, que visa avaliar a utilização da argila Taguá em produtos cerâmicos é o de Fernandes (1998), o qual estudou as argilas tipo folhelho (Taguá), coletadas na região de Campo Tenente e Lapa, Paraná, no qual observou que em temperaturas baixas, como 950°C e 1000°C, o material é adequado a usos como tijolos, telhas, vasos e objetos decorativos.

Na pesquisa de Vieira (2001) foram apresentados os resultados relativos à formulação de massas para revestimento cerâmico constituídas de argilas plásticas utilizadas no segmento cerâmica vermelha no norte do estado do Rio de Janeiro e Taguá proveniente do estado de São Paulo. Foram preparadas massas cerâmicas por via seca com adição de Taguá em 20, 40 e 60% em peso às argilas de Campos dos Goytacazes. Os resultados mostraram que a massa cerâmica composta por 40% de argilas plásticas da região de Campos dos Goytacazes e 60% de Taguá apresentou parâmetros tecnológicos compatíveis para uso industrial.

Souza, Monteiro e Vieira (2004) verificaram, em escala laboratorial, a possibilidade de obtenção de revestimento cerâmico semiporoso através da mistura de argila Taguá e granito. Foram preparadas quatro misturas com incorporação de granito à argila plástica nas seguintes proporções: 10, 20, 30 e 40% em peso. Os resultados mostraram que a incorporação de granito à argila não possibilitou uma redução da temperatura de queima necessária para se alcançar o patamar de 10% de absorção de água requerido por norma. Também foi observado um decréscimo da resistência mecânica com o aumento de granito incorporado. Em comparação com a massa industrial, tanto a argila Taguá quanto as misturas elaboradas apresentaram uma composição química com menor teor de fundentes, maior perda ao fogo e comportamento refratário durante a queima.

Vieira, Cardoso e Monteiro (2003) avaliaram a influência da adição de Taguá predominantemente ilítica, nas propriedades tecnológicas de uma típica massa cerâmica para telhas do município de Campos dos Goytacazes (RJ), elaborada com argilas caulínicas. Os resultados indicaram que o incremento de até 30% de argila fundente à massa cerâmica contribuiu para a redução de porosidade. Conseqüentemente, houve uma melhora nas propriedades tecnológicas avaliadas como, absorção de água, retração linear e tensão de ruptura à flexão, do produto.

Na pesquisa de Campregher (2005), dentre as argilas utilizadas em seu estudo, o Taguá, proveniente de Mafra (SC), pertencente à formação geológica de Campo do Tenente foi o que produziu os melhores resultados dos produtos cerâmicos com adições do rejeito sólido (lodo) da estação de tratamento de efluentes da indústria de celulose, papel e aparas.

### 2.7.3. Resíduo de vidro

O surgimento do vidro é incerto. O que se sabe é que sírios, fenícios e babilônios já utilizavam o vidro desde 7.000 a.C., mas foi no Egito antigo, por volta de 1.500 a.C., que o vidro começou a ser utilizado como adorno pessoal, jóia e embalagem para cosméticos (ABIVIDRO, 2011). Com a descoberta do método de soprar o vidro na Síria, por volta de 250 a.C, a indústria vidreira teve enorme desenvolvimento e se espalhou por todo o mundo (MAIA, 2003).

No Brasil, no final do século IX, pode-se dizer que foi introduzida a fabricação de vidro em moldes industriais. Desde então, com a crescente industrialização do Brasil, inúmeras fábricas de vidro foram implantadas, principalmente, em São Paulo (MAIA, 2003).

De acordo com Gutzow e Schmelzer (1995), o fato dos vidros apresentarem características de diferentes estados da matéria torna-os de difícil conceituação. Pode-se definir vidro como uma substância inorgânica, amorfa e fisicamente homogênea, obtida por resfriamento de uma massa em fusão que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade até atingir a condição de rigidez, mas sem sofrer cristalização. Estes materiais podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, utilizados na forma pura ou em misturas, tendo como principal característica comum a ausência de uma estrutura ordenada, como a que define os materiais cristalinos (NAVARRO, 1985).

O vidro é um material naturalmente duro, geralmente transparente, mal condutor de calor e eletricidade, não é poroso nem absorvente, e segundo Norton (1973), o vidro possui elevada resistência mecânica, porém, quando comparado com o metal, é um material frágil.

O comportamento da viscosidade de um vidro, em função da temperatura, é uma de suas mais importantes propriedades sob o ponto de vista da tecnologia

empregada na elaboração e conformação do vidro. Ela determina as condições de fusão, temperaturas de trabalho e recozimento, comportamento na afinagem (remoção de bolhas do banho), temperatura máxima de utilização e taxa de cristalização (AKERMAN, 2000).

As matérias-primas e as respectivas proporções empregadas para a fabricação de vidro são, tipicamente: areia (70%), barrilha (15%), calcário (10%), dolomita (2%), feldspato (2%) e aditivos (sulfato de sódio, ferro, cobalto, cromo, selênio, etc.). A mistura é submetida a temperaturas em torno de 1550°C, em fornos, formando-se uma massa semi-líquida que dá origem ao vidro, em seus vários tipos e formas (MME/SGM, 2010).

Uma parte da matéria-prima mineral virgem pode ser poupada e substituída por vidro reciclado, triturado, os cacos de vidro (cullets), trazendo também vantagens de economia de energia e de uso de água. Com efeito, o vidro comum funde a uma temperatura entre 1000°C e 1200°C, menor que temperatura da fabricação do vidro. Para cada 10% de caco de vidro na mistura, economizam-se 3 a 4% da energia necessária para a fusão nos fornos industriais e reduz-se em 10% a utilização de água (MME/SGM, 2010).

O vidro é cem por cento reciclável e pode ser reciclado inúmeras vezes, pois é feito de minerais como, areia, barrilha, calcário e feldspato (DAL BÓ *et al.*, 2009). No entanto, o vidro não é um produto biodegradável.

Segundo os dados da Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério de Minas e Energia (2010), o total da produção brasileira de vidro em 2010 (ano base 2009) foi estimada em 2,6 Mt, entre vidros planos (50,1%), embalagens (37,6%), domésticos (7,0%) e especiais (5,3%). Apesar do índice de reciclagem nacional vir aumentando a cada ano, ele ainda é baixo, cerca de 46% do total passa pelo processo de reciclagem, enquanto nos países da Europa, esse índice se encontra acima de 75%.

Segundo Godinho, Silva e Holanda (2006), todo vidro pode ser, em princípio, reciclado, porém, na prática, enormes quantidades de resíduos de vidros são descartadas em aterros ou locais impróprios. Uma das alternativas que pode ser adotada para melhorar a qualidade da deposição ou para retardar esta deposição é a utilização do resíduo de vidro como matéria-prima de materiais cerâmicos, ou seja, sua incorporação em produtos cerâmicos.

A incorporação deste resíduo é vantajosa para o setor cerâmico, pois o vidro tem uma composição similar aos produtos cerâmicos e pode atuar fornecendo fundentes à massa cerâmica, sendo uma alternativa à reciclagem tradicional (GODINHO, SILVA & HOLANDA, 2006).

Inúmeros estudos foram realizados sobre a incorporação de resíduos de vidro em massas cerâmicas com o intuito de melhorar as propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos materiais fabricados. Dentre eles, Godinho (2004) estudou o efeito da incorporação de diferentes teores de resíduos de vidros (6%, 13% e 20% em peso), sendo estes de diferentes composições (vidro de vasilhame, vidro plano e vidro de tubo de imagem de TV em cores) em massas argilosas de formulação industrial para a fabricação de telhas. Verificou-se que a adição de vidro, dos três tipos, atua na queima no sentido de aumentar a tensão de ruptura e a retração linear e de diminuir a absorção de água, em comparação a uma massa sem adição de vidro preparada e queimada sob as mesmas condições.

No estudo de Reis (2007), a incorporação de 30% de resíduo de vidro em uma massa cerâmica utilizada na fabricação de tijolos apresentou melhores resultados quando comparados com argila sem incorporação deste resíduo. Dentre os resultados, a absorção de água chegou a 11%, enquanto que a retração linear foi de 5,5% e a tensão de ruptura foi de 7,5 MPa.

Pereira Filho e colaboradores (2001) adicionaram resíduo de vidro soda-cal, nos teores de 5, 10 e 15 % em peso a um Taguá da região de Jundiaí (SP), sendo que ambas as matérias-primas foram empregadas em granulometria abaixo de 75 mm (ABNT 200). Na segunda parte do estudo, Pereira Filho *et al.* (2002) utilizaram o Taguá numa granulometria mais próxima daquela empregada industrialmente (granulometria abaixo de peneira ABNT 50) com o objetivo de constatar quais seriam as diferenças obtidas na cerâmica final. Complementarmente, dois outros teores maiores de adição de vidro também foram estudados. Nestas pesquisas supracitadas, os resultados obtidos mostraram que quanto maior for o teor de vidro adicionado, haverá uma redução sensível na absorção de água, bem como um aumento expressivo na resistência à flexão. No entanto, quando o Taguá utilizado encontrava-se numa granulometria mais fina, foram observadas melhorias mais acentuadas nas propriedades da cerâmica.

Pereira Filho e Toffoli (2003), numa terceira etapa do estudo, analisaram as microestruturas dos materiais obtidos nos dois trabalhos anteriores, com o intuito de

comparar o efeito da quantidade de vidro e da granulometria do Taguá sobre as microestruturas das cerâmicas. Os resultados indicaram que a microestrutura observada nas amostras confeccionadas com o Taguá mais fino mostrou-se muito mais homogênea e contínua, fato em grande parte responsável pelo melhor desempenho da cerâmica obtida.

No trabalho de Costa *et al.* (2009), adições de até 10% de resíduo de vidro em misturas para fabricação de telhas levou o corpo cerâmico apresentar melhores características em termos de absorção de água e resistência à flexão.

Demir (2009) e Loryuenyong *et al.* (2009) investigaram o efeito da adição de resíduo de vidro em massas cerâmicas para fabricação de tijolo. Dentre os resultados de seus trabalhos, ambos apresentaram melhores resultados de resistência à compressão.

Segundo Morelli e Baldo (2003), a introdução de pó de vidro soda cal em massas cerâmicas típicas do sistema triaxial expandido, promove a sinterização dos produtos em temperaturas mais baixas e melhora nas propriedades cerâmicas.

Em outro estudo, Bragança e Bergmann (2004) substituíram o feldspato tradicional por resíduo de vidro na formulação de massas cerâmicas para fabricação de porcelanas. O uso do pó de vidro como fundente, além da menor temperatura de queima, garante uma menor retração. Matteucci, Dondi e Guarani (2002), Tucci *et al.* (2004), Luz e Ribeiro (2007) também avaliaram a utilização de resíduos de vidro em massa cerâmica para fabricação de placas cerâmicas de grês porcelanato.

Um número expressivo de trabalhos foi dedicado à incorporação de resíduos de vidro em concreto (SHAO *et al.*, 2000; SHAYAN and XU, 2004; CHEN *et al.*, 2006, TERRO, 2006). Em geral, os resultados mostram que o vidro pode ser usado em concreto como material cimentício.



## **CAPÍTULO 3**

### **3. MATERIAIS E METÓDOS**

#### **3.1. MATERIAIS**

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Resíduo da mineração de serpentinito – RMS, da região de Piên, concedida de uma empresa localizada na região metropolitana de Curitiba, Paraná.
- Argila vermelha, denominada argila Taguá – AT, coletada nas jazidas de Campo de Tenente, região metropolitana de Curitiba, Paraná.
- Resíduo de vidro – RV, procedente de uma empresa localizada na cidade de Londrina, Paraná.

#### **3.2. MÉTODOS**

O fluxograma da Figura 2 apresenta esquematicamente, o procedimento adotado para o desenvolvimento deste trabalho. Estão contempladas as etapas de preparação e caracterização das matérias-primas; formulação das massas cerâmicas; conformação, secagem e queima dos corpos-de-prova; caracterização dos produtos obtidos.

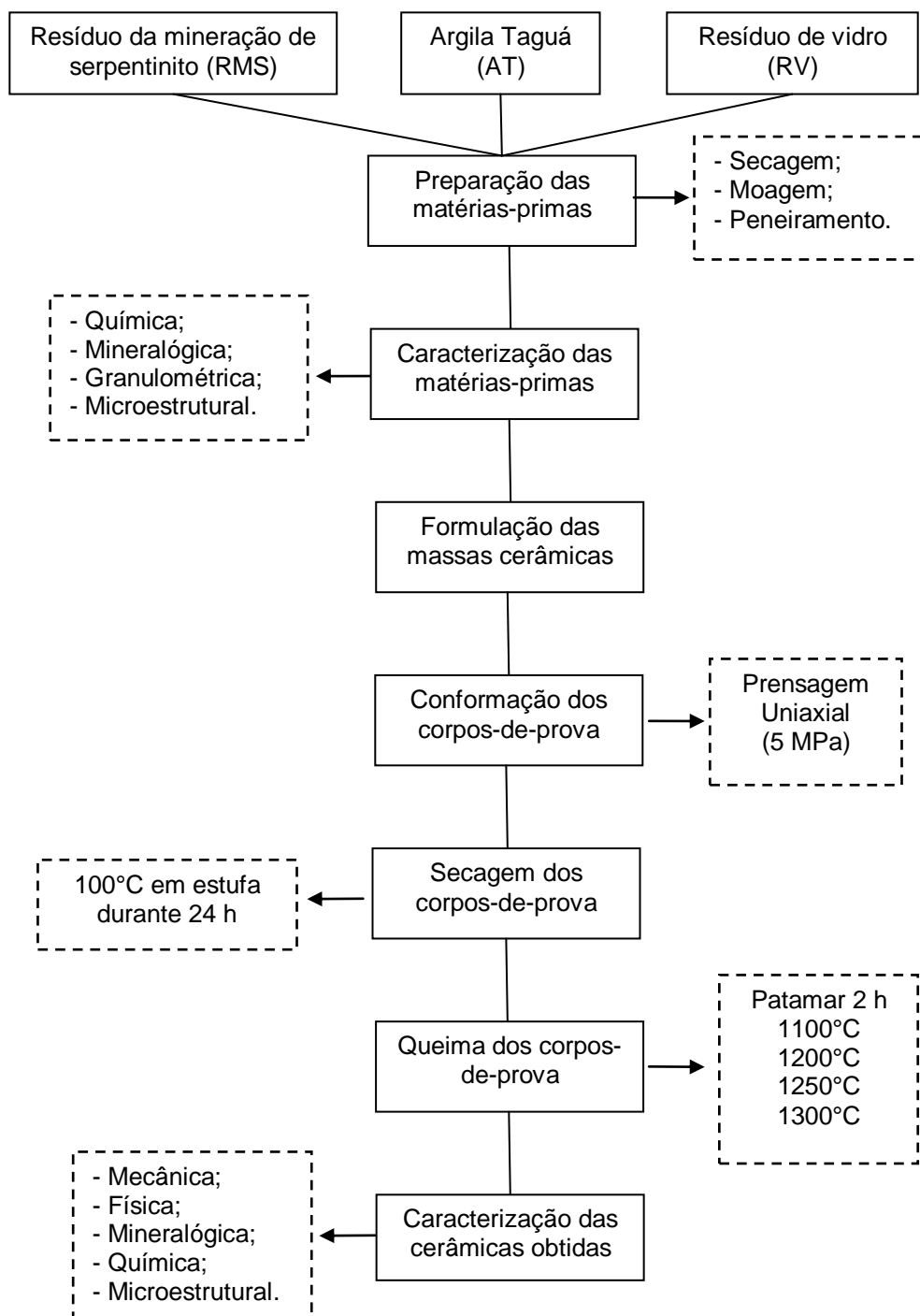


Figura 2 – Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.

### 3.2.1. Preparação das matérias-primas

A argila foi coletada das jazidas de Campo de Tenente (PR) em forma de lâminas sobrepostas (folhelhos). Essa argila foi seca a temperatura ambiente

durante 7 dias e, passado este tempo, submetida a estufa (Heraeus) à 100°C durante 24 horas. Após secagem, os torrões foram desagregados, pulverizados em moinho de bolas de bancada (Tecnal) e submetidos a peneira com abertura de 0,250 mm (60 Mesh).

O resíduo de vidro de corte e polimento foi seco em estufa (Heraeus) à 100°C durante 24 horas, processado em moinho de bolas de bancada (Tecnal) até que todo material não ficasse retido em peneira de 0,250 mm (60 Mesh) de abertura. Este procedimento foi necessário devido à formação de grumos (aglomerações de partículas finas) no vidro residual, ocasionado pelo excesso de umidade presente no mesmo, o qual pode interferir na homogeneização das massas cerâmicas e conseqüentemente, nas propriedades analisadas.

O resíduo resultante das atividades da extração de serpentinito foi fornecido pela empresa em forma de pó. Portanto, para homogeneizar o tamanho das partículas das matérias-primas ele foi passado em peneiras granulométricas de 0,250 mm (60 Mesh) de abertura.

Os pós obtidos de cada material foram identificados, acondicionados em recipientes bem fechados, de tal forma que as características iniciais (teor de umidade) não variassem, e armazenados no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR. A Figura 3 ilustra o aspecto dos materiais, onde a cor branca corresponde ao resíduo de vidro, a coloração cinza indica o resíduo da mineração de serpentinito e a coloração tijolo, característica da argila Taguá, refere-se à argila natural.



Figura 3 – Matérias-primas do estudo: resíduo da mineração de serpentinito, argila Taguá e resíduo de vidro.

### 3.2.2. Caracterização das matérias-primas

A caracterização do resíduo da mineração de serpentinito, da argila Taguá e do resíduo de vidro foi realizada através de análise química por fluorescência de raios X (FRX), análise granulométrica via laser, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de fases cristalinas por difração de raios X (DRX).

#### 3.2.2.1. Análise química

As análises químicas (qualitativa e semiquantitativa) das matérias-primas foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR) da UFPR, pelo método de fluorescência de raios X (FRX) que é uma técnica analítica multielementar, bastante versátil e parcialmente não-destrutiva, que possibilita a determinação da composição química de diversas amostras sólidas.

Para esta análise foi utilizado um espectrômetro de FRX por dispersão de comprimento de onda seqüencial, marca Philips/Panalytical, modelo PW 2400. A FRX por dispersão de comprimento de onda baseia-se na separação e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiados com um feixe de raios X primário, produzido pelo equipamento.

Normalmente, são analisados e quantificados os chamados “10 óxidos maiores”, ou seja:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . De maneira geral, os limites de detecção para estes elementos situam-se na ordem de 0,01 %. A precisão do método varia de acordo com o elemento, concentração e tipo de material analisado, estando entre  $\pm 0,01 \%$  e  $\pm 0,5 \%$  em valores absolutos de concentração.

A preparação das amostras a serem analisadas foi realizada através do método do pó, conforme os procedimentos do LAMIR/UFPR. Primeiramente, as amostras foram pulverizadas e secas em estufa à  $100^\circ\text{C}$  por aproximadamente 24 horas. Passada esta etapa, 1,4 g de cera (aglomerante) foi adicionada a 7 g de amostra. A mistura foi homogeneizada e compactada em forma de pastilhas em

prensa, marca Plaff. Feito isso, a pastilha foi posta no aparelho para ser realizada a análise.

Paralelamente ao ensaio de análise química por FRX, foi realizado o ensaio de perda ao fogo que consiste na determinação da perda de massa dos corpos de prova durante a queima em forno. Para a realização deste ensaio, os materiais pulverizados e secos foram pesados em cadinhos de porcelana e submetidos à mufla, marca Biotec, por 2 horas à temperatura de 1000°C, aproximadamente. O cadinho foi pesado novamente e a diferença de peso foi obtida (perda de massa).

Desta maneira é possível somar à análise química dos 10 óxidos os valores correspondentes à água, carbonato e matéria orgânica presentes nas amostras, uma vez que os elementos mais leves como o hidrogênio, o carbono e o oxigênio não são detectados pelo espectrômetro.

#### 3.2.2.2. Análise mineralógica

As análises mineralógicas das matérias-primas foram realizadas no LAMIR/UFPR, pelo método de difração de raios X (DRX), através de um difratômetro da marca Philips, modelo PW 1830, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com passos de 0,02° para ângulo de detecção e tempo de 0,5 s por passo, em uma varredura de 5 a 80° (ângulo de  $2\theta$ ), suficiente para identificar as possíveis fases presentes.

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada (SCAPIN, 2003). O princípio básico desta análise é incidir um feixe de raios X sobre uma superfície plana do material a ser analisado. Os diferentes planos cristalinos (no caso de material cristalino) existentes no material sob análise difratam os raios X em diferentes ângulos e a radiação difratada é detectada. Os gráficos obtidos associam a intensidade de radiação difratada com o ângulo de detecção (ou, indiretamente, a distância planar). A interpretação dos gráficos pode ser conduzida utilizando softwares.

De acordo com os procedimentos do LAMIR/UFPR, o material após ter sido seco em estufa à 100°C, foi colocado em um molde de metal e pressionado manualmente até se obter uma superfície plana. Feito isso, o material foi posto no aparelho para ser feita a análise.

### 3.2.2.3. Análise granulométrica

A análise granulométrica de partículas sólidas compreende a determinação do tamanho das mesmas, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (LIMA & LUZ, 2001). Este tipo de análise é de importância primordial para uma completa e precisa caracterização das matérias-primas, considerando que em materiais argilosos a granulometria influencia no processamento e nas propriedades finais do material (DUTRA, 2007).

Existem diversas técnicas de análise granulométrica, que se aplicam a faixas granulométricas bem definidas. A escolha da técnica adequada para se efetuar a análise granulométrica de um determinado material vai depender do tamanho das partículas ali presentes (LIMA & LUZ, 2001).

Neste estudo, a distribuição do tamanho das partículas que compõem as amostras foi obtida com o uso de um granulômetro a laser, da marca CILAS, modelo 1064, disponível no LAMIR/UFPR. Este ensaio permite determinar a distribuição granulométrica dos materiais analisados com granulometria variando de 0,04 até 500  $\mu\text{m}$ .

De acordo com os procedimentos do LAMIR/ UFPR, as amostras de aproximadamente 1,0 g a temperatura ambiente foram dispersas em ultra-som durante 60 s. Na dispersão foi utilizada água deionizada como solvente e nenhum agente dispersante foi adicionado.

O princípio de funcionamento do ensaio granulométrico via laser consiste na emissão de um feixe de luz monocromático sobre as partículas que se encontram dispersas em meio fluido. Quando o feixe de luz atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é submetida a um espalhamento, parte é absorvida e parte é transmitida. A luz espalhada é afetada pelo índice de refração relativo ao meio de suspensão das partículas, pelo comprimento de onda da luz e pelo tamanho e forma das partículas.

Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador irão captar a intensidade da luz espalhada e transformá-la em informações relacionadas à distribuição do tamanho das partículas, assumindo-se, a princípio, que as partículas têm formato esférico.

#### 3.2.2.4. Análise microestrutural

As análises microestruturais das matérias-primas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este método permite a observação e a caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos em uma escala micrométrica (BRUNDLE *et al.*, 1992).

O princípio do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID *et al.*, 2007).

De acordo com Duarte *et al.* (2003), a incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa de regiões com até 1µm de diâmetro, a partir da emissão de raios X característicos das amostras. O EDS é uma técnica não destrutiva, como o MEV, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra. Uma das vantagens da utilização do MEV/EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras (DUARTE *et al.*, 2003).

Os materiais não condutores de corrente elétrica devem ser metalizados com um filme fino de alumínio, ouro, carbono ou outro metal antes de serem analisados no MEV/EDS (LUZ *et al.*, 1995).

De acordo com os procedimentos do CME/ UFPR, as amostras sob a forma de pó foram secas em estufa à 100°C por um período de 24 horas e colocadas ao suporte metálico do MEV através de um adesivo condutor dupla face. O suporte foi seco à temperatura ambiente por 24 horas e em seguida as amostras (suporte + pó aderido) foram metalizadas a vácuo, através do equipamento Baltec SCD005, com uma fina camada de ouro para permitir a passagem de corrente e possibilitar assim

à análise. Utilizou-se um microscópio, marca JEOL, modelo JSM 6360 LV, com capacidade de aumento de 50 a 300.000 vezes e as imagens obtidas foram registradas em arquivo digital.

### 3.2.3. Formulação das massas cerâmicas

Foram produzidas seis diferentes composições com os materiais e proporções apresentados na Tabela 2. Todas as formulações possuem resíduo da mineração de serpentinito e argila Taguá. Apenas três das seis composições foram acrescentadas 5% de vidro residual.

Tabela 2 – Composições investigadas.

Composição	RMS (%)	AT (%)	RV (%)
Mistura I	70	30	-
Mistura II	60	40	-
Mistura III	50	50	-
Mistura IV	65	30	5
Mistura V	55	40	5
Mistura VI	45	50	5

As nomenclaturas das cerâmicas correspondem às misturas das quais foram originados, como por exemplo, Cerâmica I corresponde a Mistura I.

As matérias-primas pulverizadas e secas foram pesadas em balança Explorer Ohaus, conforme as proporções sugeridas na Tabela 2; e em gral de porcelana foram homogeneizadas. Em seguida, uma quantidade controlada de água foi adicionada às misturas cerâmicas secas como meio de ligação entre as partículas, o que tornou a massa cerâmica plástica, permitindo operações de processamento como moldagem.

### 3.2.4. Conformação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova (CP's) das misturas uniformemente umedecidas e homogeneizadas foram confeccionados em molde de aço (Figura 4 – A) e compactados uniaxialmente em uma prensa hidráulica manual com capacidade de



força máxima de 30 toneladas. A pressão de compactação utilizada foi de 5 MPa, obtendo-se CP's retangulares de 20 g, com 60 mm de comprimento, 20 mm de largura e  $5 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$  de espessura, conforme mostra a Figura 3 – B. Os CP's foram identificados e armazenados no LTA/ UFPR.

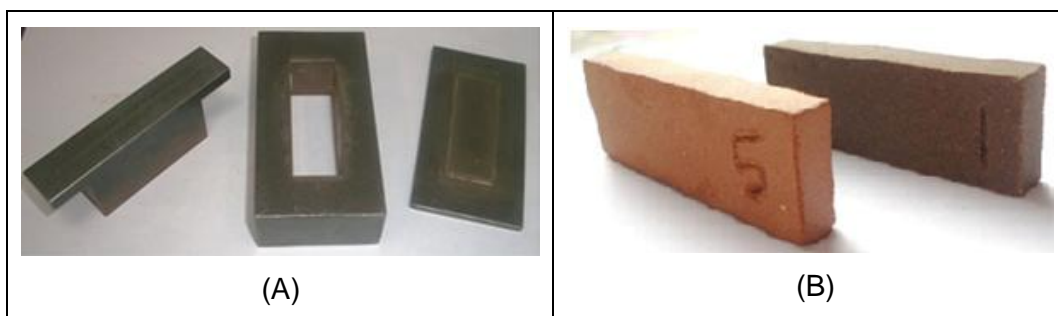


Figura 4 – A) Molde utilizado na compactação dos corpos-de-prova; B) Corpo-de-prova da Cerâmica V queimado à 1100°C e corpo-de-prova da Cerâmica I queimado à 1300°C.

### 3.2.5. Secagem e queima dos corpos-de-prova

Os CP's compactados foram secos em estufa a 100°C, durante um período de 24 horas, de forma a eliminar a umidade restante da conformação. Após secagem, os CP's foram submetidos a queima em forno elétrico de laboratório (marca Linn, modelo Elektro Therm) nas temperaturas máximas de patamar de 1100°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C. Estas temperaturas estão dentro da faixa de queima industrial de cerâmica vermelha e materiais refratários (MOTTA, ZANARDO & CABRAL JUNIOR, 2001; SEBRAE, 2008).

Foi empregado um ciclo de queima lento, com taxa de aquecimento de 10°C/min, tempo de patamar de 2 horas e resfriamento realizado por convecção natural, desligando-se o forno e mantendo-o fechado até a temperatura ambiente. A taxa de aquecimento, o tempo de patamar de queima e o resfriamento natural empregados neste estudo, foram adotados por diversos autores, entre eles, Vieira, Holanda e Pinatti (2000); Acchar, Vieira e Hortza, Andrade *et al.* (2006); Couvignou (2007) e Grun (2007). Para cada temperatura de queima foram confeccionados 5 CP's de cada composição investigada.

### 3.2.6. Caracterização das cerâmicas obtidas

Após queima, todos os CP's elaborados em escala laboratorial foram caracterizados em relação às suas propriedades mecânicas e físicas, como também os processos físico-químicos de formação das estruturas destes novos materiais, foram pesquisados.

#### 3.2.6.1. Propriedades mecânicas e físicas

Para avaliar as propriedades mecânicas e físicas das cerâmicas desenvolvidas, os corpos cerâmicos foram submetidos aos ensaios de resistência à flexão (RF), massa específica aparente (MEA), retração linear (RL) e absorção de água (AA). Para a determinação dessas propriedades, cada corpo-de-prova foi identificado e as suas características geométricas (largura, altura e comprimento) foram medidas através de um paquímetro com sensibilidade mínima de 0,05 mm. O valor da média de cada uma das dimensões consideradas foi calculado através da média aritmética dos valores individuais, em milímetros.

##### 3.2.6.1.1. Resistência à flexão

A resistência mecânica de um produto cerâmico está diretamente ligada à força de coesão entre as partículas. No material cerâmico seco, esta força, é normalmente inferior àquele material quando sinterizado. Na temperatura máxima (ideal) ocorrem reações químicas e, com isso, a formação de novas fases cristalinas e fusões parciais (fase líquida), consolidando o material, que em processo de resfriamento torna-se rígido e com maior resistência que o material seco (PADILHA, 1997).

A resistência mecânica dos CP's foi avaliada através da determinação da resistência à flexão de três pontos, com o auxílio da máquina de ensaio EMIC do Laboratório de Anatomia e Identificação da Madeira (LAIM) da UFPR. Este aparelho aplica uma força com velocidade definida e controlada no centro da peça cerâmica, estando o ponto de aplicação de força em contato com a peça. Quando a peça rompe, o aparelho fornece o valor da força máxima aplicada no momento de ruptura.

A resistência à flexão a temperatura ambiente pode ser determinada através da Equação 1:

$$RF = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

$RF$  = resistência à flexão (em MPa);

$P$  = carga máxima atingida no momento da ruptura (em N);

$L$  = distância entre os apoios do corpo-de-prova (em mm);

$b$  = largura do corpo-de-prova (em mm);

$h$  = espessura do corpo-de-prova (em mm).

Para este ensaio foi utilizado como referência a norma NBR 5014 (ABNT, 2012).

#### 3.2.6.1.2. Massa específica aparente

O aumento da massa específica aparente (MEA) durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que ao se deformarem passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles (porosidade intergranular). Ao se aumentar a massa específica aparente (densidade), o volume de espaços vazios entre as partículas por unidade de volume da amostra diminui e, com ele, a mobilidade das partículas. Assim sendo, resta um volume cada vez menor para que a água adicionada, além de revestir a superfície das partículas e torná-las plásticas, possa se movimentar sobre elas (CASAGRANDE, 2002).

Como a massa específica aparente do compacto é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo e a massa permanece constante durante a compactação, a forma de se aumentar a massa específica aparente (densidade) é através da redução do volume (PAULA, QUINTEIRO e BOSCHI, 1997).

A massa específica aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico que está relacionada com os valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear (CAMPREGHER, 2005).

Os valores para massa específica aparente foram obtidos empregando a seguinte equação (SANTOS, 1989):

$$MEA = \frac{Ms}{Mu - Mi} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

$MEA$  = massa específica aparente (em g/cm<sup>3</sup>);

$Ms$  = massa do corpo-de-prova seco (em g);

$Mu$  = massa do corpo-de-prova úmido (em g);

$Mi$  = massa do corpo-de-prova imerso em água (em g).

#### 3.2.6.1.3. Retração linear

O ensaio de retração linear (RL) para classificação cerâmica não é um parâmetro normatizado pelas NBR's, mas é um importante parâmetro industrial e deve ser levado em consideração. Através dos valores da RL podem-se obter informações sobre as dimensões que o corpo cerâmico deve ter inicialmente para proporcionar um produto final com as dimensões desejáveis. A manutenção do valor da RL garante a obtenção de um produto classificado dentro de uma faixa estrita do tamanho, o que se reverte no custo de produção (CASAGRANDE, 2002).

Para o cálculo do percentual de retração linear, foi utilizada a fórmula de Galdino, Silva e Nogueira (2004). Os dados necessários foram obtidos com a utilização de um paquímetro e uma balança analítica analógica.

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

$RL$  = retração linear (em %);

$L_i$  = comprimento do corpo-de-prova seco (em cm);

$L_f$  = comprimento do corpo-de-prova queimado (em cm).

#### 3.2.6.1.4. Absorção de água

A absorção de água (AA) é definida como o ganho em peso, expresso em porcentagem, que a peça cerâmica apresenta quando submetida à imersão em um

banho com água em ebulição durante um período determinado (CASAGRANDE, 2002).

Para Chih - Huang Weng *et al.* (2003), a absorção de água é um fator chave no efeito da durabilidade do produto cerâmico estrutural. A menor infiltração de água determina a maior durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material é exposto. Assim, a estrutura do material cerâmico precisa ter uma superfície capaz de evitar a entrada de água.

Para o cálculo do percentual de absorção de água utilizou-se a Equação 4:

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

$AA$  = absorção de água (em %);

$m_u$  = massa do corpo-de-prova úmido (em g);

$m_s$  = massa do corpo-de-prova seco (em g).

O método de ensaio para determinação do índice de absorção de água ( $AA$ ) foi baseado nas normas NBR 15310 (ABNT, 2009) e NBR 15270-3 (ABNT, 2005). Para determinação da massa seca ( $m_s$ ), os CP's foram secos em estufa a  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  e pesados em balança analítica analógica com resolução de 0,01 g. Para a obtenção da massa úmida ( $m_u$ ), os CP's foram submetidos em um recipiente com água fervente durante 2 horas. Transcorrido este tempo, a operação foi interrompida e os corpos cerâmicos foram esfriados até temperatura ambiente, mantendo-os sempre coberto pela água.

Os CP's saturados foram removidos e enxutos em um pano limpo e úmido para remoção da água excedente na superfície e em seguida, pesados, observando-se que o tempo decorrido entre a remoção e o excesso de água na superfície e no término das pesagens não fosse superior a 15 minutos.

### 3.2.6.2. Processos físico-químicos de formação das novas estruturas

Dentre as cerâmicas investigadas, a composição que obteve melhor desempenho mecânico foi eleita para estudar os processos físico-químicos de interação deste novo material, através das técnicas de DRX e MEV/EDS, nas diferentes temperaturas de queima utilizadas neste trabalho.

A difração de raios X, técnica descrita no item 3.2.2.2, foi realizada pelo método do pó no LAMIR/UFPR. Para as análises por MEV/EDS, técnicas de caracterização descritas no item 3.2.2.4, foram utilizadas como amostras os fragmentos dos CP's rompidos nos ensaios de resistência à flexão.

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas, granulométricas e morfológicas do resíduo da mineração do serpentinito (RMS), da argila Taguá (AT) e do resíduo de vidro (RV), a fim de viabilizar a utilização destes materiais como matéria-prima na produção de peças cerâmicas.

##### 4.1.1. Resíduo da mineração de serpentinito

##### 4.1.1.1. Análise química

Com a técnica de FRX, foi identificada a composição química do RMS, em % massa, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do resíduo da mineração de serpentinito (% em massa).

<b>Componentes</b>	<b>%</b>	<b>Componentes</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	45,7	SO <sub>3</sub>	0,1
MgO	31,6	MnO	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5	TiO <sub>2</sub>	< 0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	CuO	< 0,1
NiO	0,4	ZnO	< 0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,1
CaO	0,3	P.F	12,30
K <sub>2</sub> O	0,1		

O RMS apresentou como seus principais constituintes o  $\text{SiO}_2$  (45,7%),  $\text{MgO}$  (31,6%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7,5%). Os demais componentes não ultrapassaram a somatória de 2,5%. A análise química por FRX confirma a classificação deste resíduo sólido como Classe II-B (inerte).

De acordo com a literatura, os teores dos óxidos do RMS estudado foram similares aos encontrados pelos pesquisadores Girardi (1974), Siga Jr. (1995) e Harara (1996) em trabalhos anteriores em amostras de serpentinitos do complexo máfico-ultramáfico de Piên. Também quando comparadas com serpentinitos de outras regiões do Brasil, como nos estudos de Díaz e Torreccillas (2006), Teixeira *et al.* (2009) e Pereira *et al.* (2007), os mesmos apresentaram pouca variação em sua composição química.

A percentagem da perda ao fogo – PF foi de 12,30%, esta se deve provavelmente à decomposição de minerais argilosos, assim como a combustão da matéria orgânica.

#### 4.1.1.2. Análise mineralógica

A análise mineralógica do RMS (Figura 5 e Tabela 4), obtida pela técnica de DRX, revelou que o material é composto predominantemente pelos minerais do grupo da serpentina – antigorita, crisotila e lizardita – o que justifica os elevados teores de  $\text{SiO}_2$  (45,7%) e  $\text{MgO}$  (31,6%) na composição química deste resíduo. Também foram identificadas quantidades menores de outros minerais, tais como: talco, grafite e magnetita, em concordância com a análise química por FRX (Tabela 3).



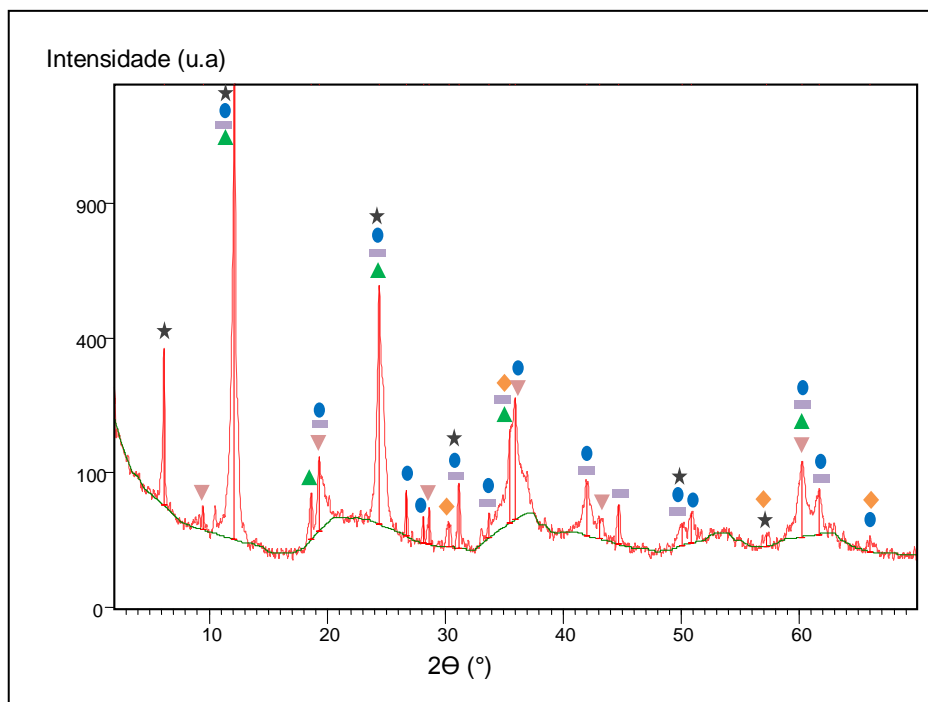


Figura 5 – Difratograma do resíduo da mineração de serpentinito.

Tabela 4 – Identificação dos picos do difratograma do resíduo da mineração de serpentinito.

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Mineral</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Símbolo</b>
44-1447	Antigorita	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	■
27-1276	Crisotila	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	▲
46-1445	Lizardita	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	●
74-2330	Grafite	C	★
89-3854	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	◆
03-0881	Talco	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	▼

#### 4.1.1.3. Análise granulométrica

A curva obtida no resultado da distribuição de tamanho de partículas do RMS, apresentada na Figura 6, mostra o diâmetro de partículas menor que 150  $\mu\text{m}$ , sendo que o diâmetro médio deste material foi igual a 34,64  $\mu\text{m}$ .

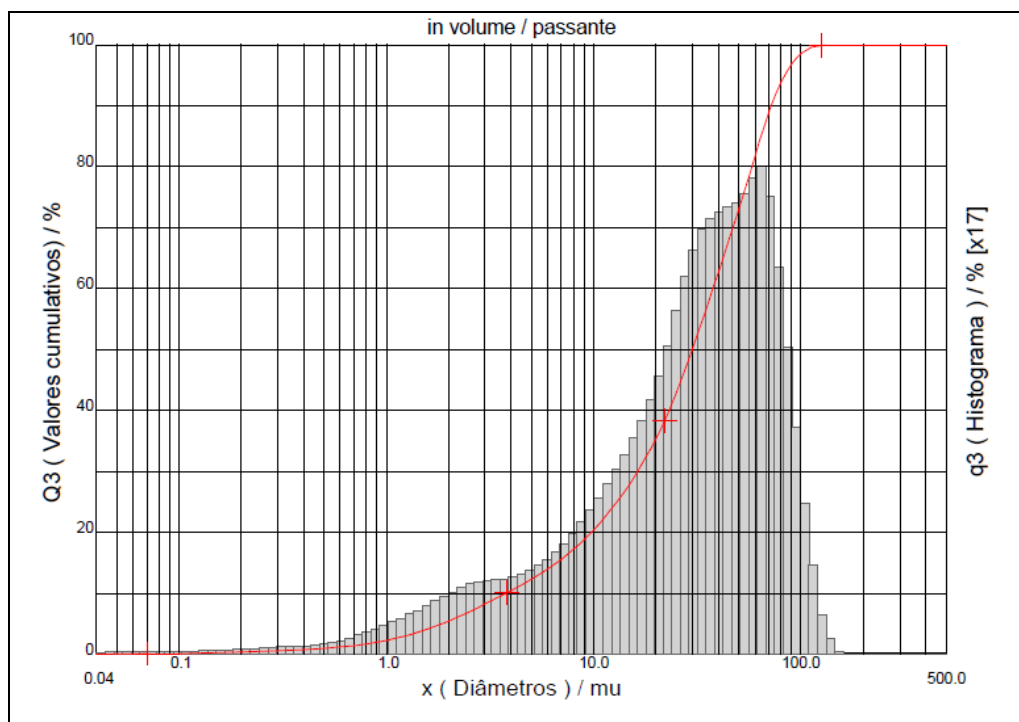


Figura 6 – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo da mineração de serpentinito.

De acordo com a norma NBR 6502 (ABNT, 1995), este material apresentou uma granulação fina, ou seja, as partículas que compõem esta matéria-prima possuem diâmetros menores que 0,05 mm.

#### 4.1.1.4. Análise microestrutural

As micrografias do RMS, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), frente às ampliações de 300x, 800x e 3000x, estão apresentadas na Figura 7.

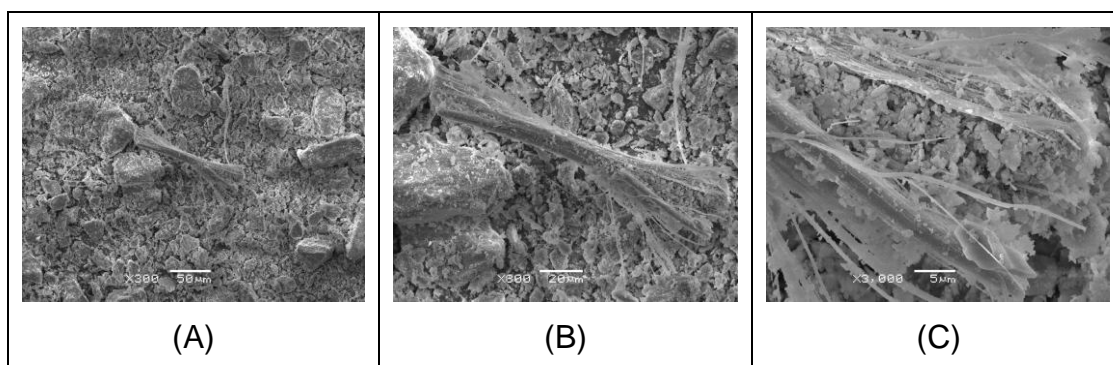


Figura 7 – Micrografias do resíduo da mineração serpentinito. Ampliação: A) x300; B) x800; C) x3000.

Verifica-se na imagem da Figura 7 – A, uma microestrutura com um aspecto físico completamente desagregado das partículas, com variações na granulometria e

na morfologia. Na Figura 7 – B observam-se as fibras de crisotila, podendo ser melhor identificada na Figura 7 – C, com ampliação de 3000x.

#### 4.1.2. Argila Taguá

##### 4.1.2.1. Análise química

A composição química da AT apresentada na Tabela 5, revelou que o componente com maior concentração é o  $\text{SiO}_2$  (64,28%), seguido pelo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17,01%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6,82%) e  $\text{K}_2\text{O}$  (2,96%), que juntos correspondem a mais de 90% em toda a análise.

Tabela 5 – Composição química da argila Taguá (% em massa).

<b>Componentes</b>	<b>%</b>	<b>Componentes</b>	<b>%</b>
$\text{SiO}_2$	64,28	$\text{TiO}_2$	0,97
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,01	$\text{Na}_2\text{O}$	0,25
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,82	$\text{CaO}$	0,19
$\text{K}_2\text{O}$	2,96	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,07
$\text{MgO}$	0,97	P.F	6,58

Os elevados teores de  $\text{SiO}_2$  e óxidos alcalinos, sobretudo  $\text{K}_2\text{O}$ , estão associados ao caráter íltico da AT. A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6,58%) justifica a coloração avermelhada deste material.

A perda ao fogo de 6,58% está dentro da faixa habitual para as argilas usadas em cerâmica vermelha e está associada, geralmente, a perda de constituintes voláteis, queima de matéria orgânica e decomposição de carbonatos.

##### 4.1.2.2. Análise mineralógica

A análise mineralógica da AT (Figura 8 e Tabela 6), obtida por DRX, apresentou as seguintes fases mineralógicas: quartzo, muscovita, caulinita, lepidolita e montmorilonita, em concordância com a análise química por FRX (Tabela 5).

Os minerais muscovita, caulinita, lepidolita e montmorilonita pertencem ao grupo dos filossilicatos (a palavra filossilicato deriva do grego *phylon*, que significa folha), os quais se caracterizam pelo hábito achatado ou em escamas e pelas lamelas de clivagem (placas) flexíveis, elásticas ou plásticas, raramente quebradiças. O mineral presente no DRX da AT, não pertencente ao grupo dos filossilicatos é o quartzo, que se apresenta mais comumente na natureza em formas prismáticas e granulares.

A predominância de minerais de argila, em especial montmorilonita, confere boa plasticidade da AT e conseqüentemente, amplo aproveitamento da mesma nas indústrias de cerâmica da região metropolitana de Curitiba, PR.

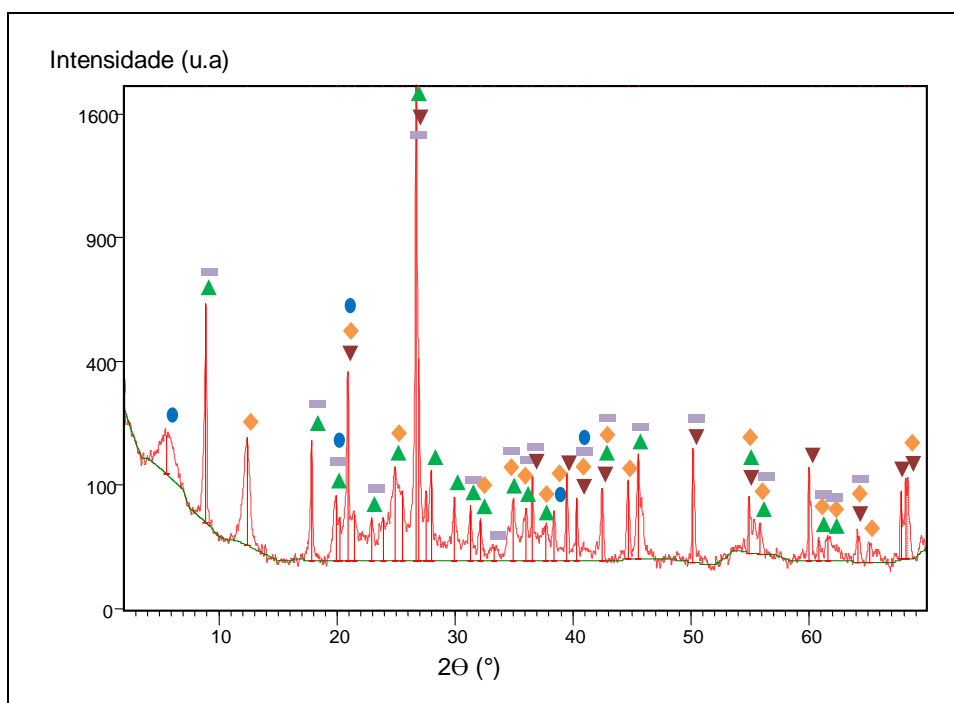


Figura 8 – Difratograma da argila Taguá.

Tabela 6 – Identificação dos picos do difratograma da argila Taguá.

Código de Referência ICP	Mineral	Fórmula Química	Símbolo
75-0938	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	◆
85-0389	Lepidolita	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	■
02-0009	Montmorilonita	$(\text{Si}_{3.74}\text{Al}_{2.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{11})$	●
19-0814	Muscovita	$\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	▲
46-1045	Quartzo	$\text{SiO}_2$	▼

#### 4.1.2.3. Análise granulométrica

Observa-se pela curva obtida na Figura 9, que a AT apresentou uma distribuição de tamanho de partículas menor que 60  $\mu\text{m}$ , sendo que o diâmetro médio da mesma foi igual a 11,16  $\mu\text{m}$ .

De acordo com Vieira, Cardoso e Monteiro (2003), os minerais argilosos são comumente associados à partículas com diâmetro esférico  $< 2 \mu\text{m}$ . Neste caso, a AT apresentou fração “argila” de 11,37% em massa, sendo que a caulinita e a montmorilonita, argilominerais identificados no DRX (Figura 8) deste material, são os principais responsáveis por esta fração. Já no teor de areia,  $> 20 \mu\text{m}$ , este material apresentou 14,28%. Isto mostra que a argila utilizada neste estudo é granulometricamente formada por tamanho de partículas associadas ao silte,  $2 \mu\text{m} < d < 20 \mu\text{m}$ .

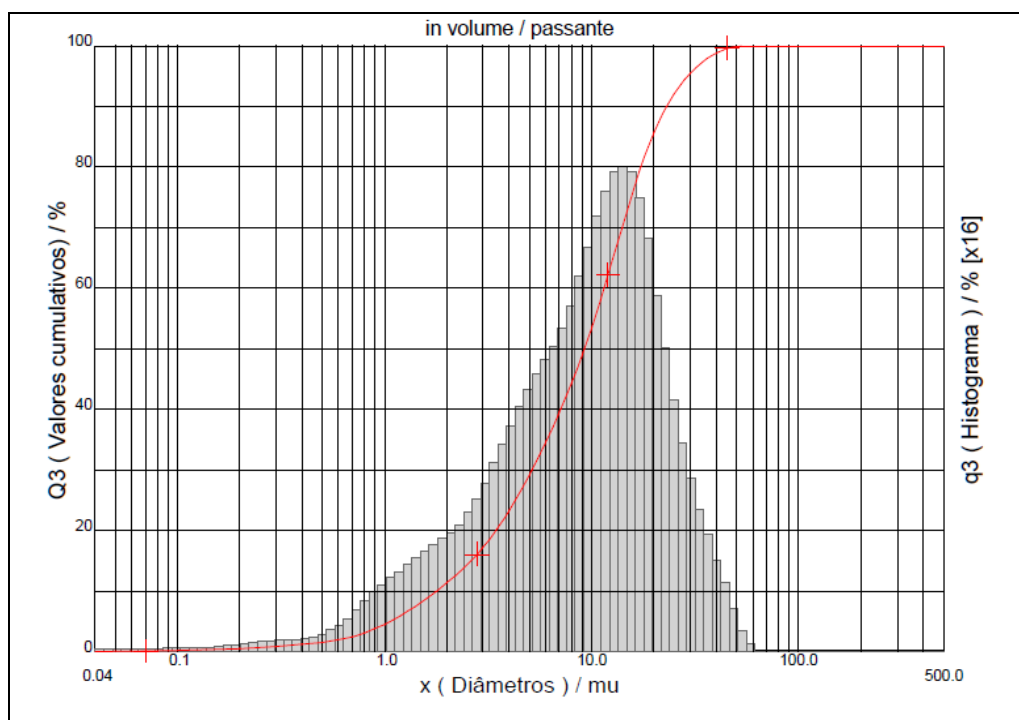


Figura 9 – Distribuição de tamanho de partícula da argila Taguá.

#### 4.1.2.4. Análise microestrutural

A Figura 10 trata-se das imagens, obtidas por MEV, da microestrutura da argila utilizada nesta pesquisa, onde é possível verificar um material com as partículas dispersas, com diferentes granulometrias e formas irregulares.

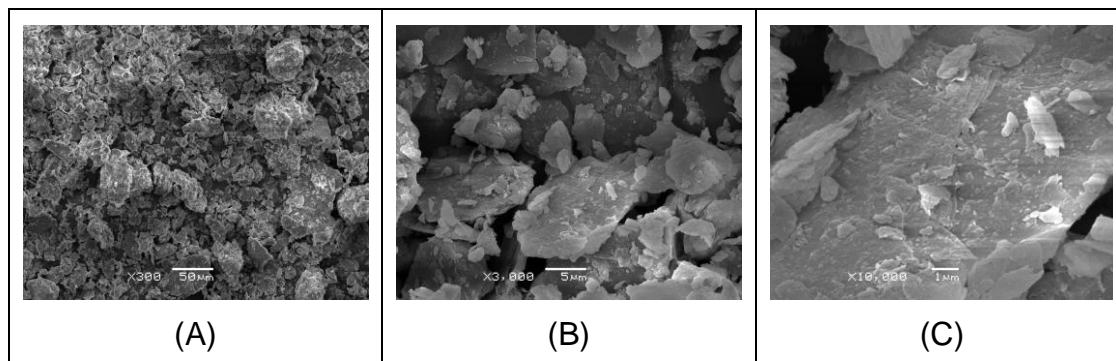


Figura 10 – Micrografias da argila Taguá. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.

#### 4.1.3. Resíduo de vidro

##### 4.1.3.1. Análise química

Como esperado, a composição química do RV, obtida por FRX, revelou o  $\text{SiO}_2$  (75,15%) como componente majoritário (Tabela 7). Também foram identificadas quantidades significativas de  $\text{Na}_2\text{O}$  (10,69%) e  $\text{CaO}$  (8,30%) e um menor teor de  $\text{MgO}$  (3,15%), além de outros óxidos com valores inferiores a 1% cada.

Tabela 7 – Composição química do resíduo de vidro (% em massa).

<b>Componentes</b>	<b>%</b>	<b>Componentes</b>	<b>%</b>
$\text{SiO}_2$	75,15	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,23
$\text{Na}_2\text{O}$	10,69	$\text{TiO}_2$	0,06
$\text{CaO}$	8,30	$\text{MnO}$	0,03
$\text{MgO}$	3,15	Ba	0,03
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,80	Cr	0,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,77	Pb	0,01
$\text{K}_2\text{O}$	0,33	P.F	0,34

Neste material pode-se verificar também a presença de metais pesados (Ba, Cr e Pb) abaixo dos teores permitidos pela NBR 10.004 (ABNT, 2004). Portanto, o

resultado da análise química por FRX confirma a classificação deste resíduo sólido como Classe II-B (inerte).

A percentagem da PF deste material foi de 0,34%.

#### 4.1.3.2. Análise mineralógica

No difratograma do RV (Figura 11) foram observados picos de quartzo e cristobalita, o que justifica o elevado teor de  $\text{SiO}_2$  (75,15%) na composição química deste material (Tabela 7). Também foi identificada a fase cristalina de borato de sódio-bário, responsável provavelmente pelo teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  (10,69%).

Além dos componentes cristalinos acima citados, no DRX pode ser observado também alto teor de componentes amorfos, que é confirmada pela altura da linha base de fundo em relação ao ponto zero no gráfico.

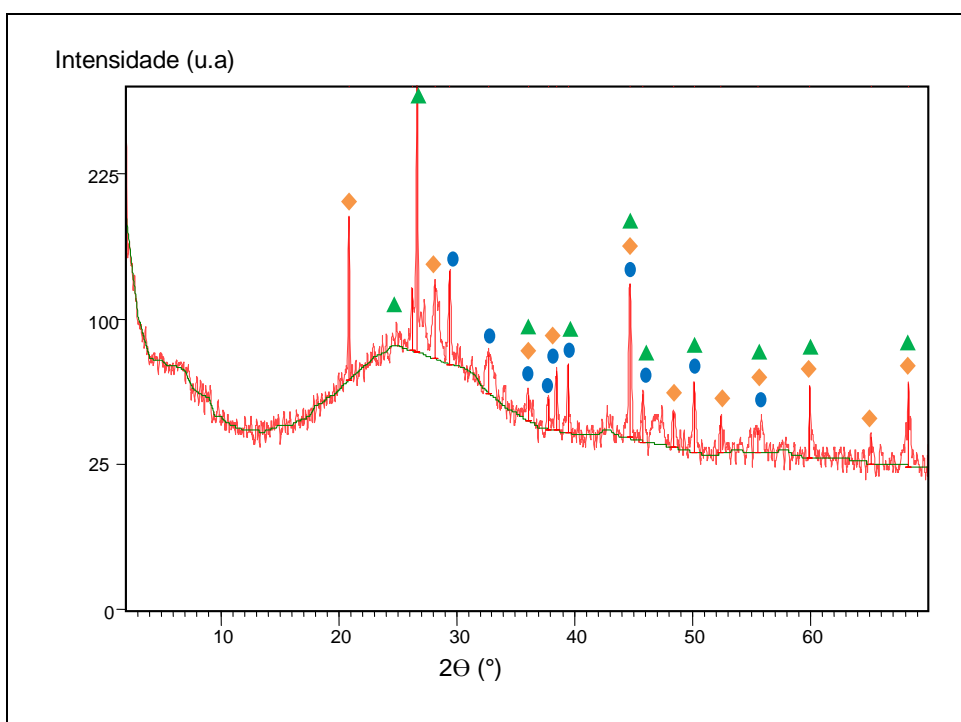


Figura 11 – Difratograma do resíduo de vidro.

Tabela 8 – Identificação dos picos do difratograma do resíduo de vidro.

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Mineral</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Símbolo</b>
49-1134	Borato de sódio-bário	$\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$	●
02-0286	Cristobalita	$\text{SiO}_2$	◆
46-1045	Quartzo	$\text{SiO}_2$	▲

O difratograma resultante da análise de DRX do RV é típico de materiais vítreos e amorfos, nos quais não há ordenamento estrutural periódico, pois os vidros são obtidos por resfriamento rápido e não há tempo para os átomos formarem uma estrutura organizada na rede cristalina.

#### 4.1.3.3. Análise granulométrica

A Figura 12 apresenta o gráfico da distribuição granulométrica do RV utilizado neste trabalho. O diâmetro médio deste material foi igual a 10,40  $\mu\text{m}$ , sendo que 10% das partículas apresentam granulometria inferior a 1,10  $\mu\text{m}$ , 50% inferior a 6,30  $\mu\text{m}$  e 90% inferior a 25,21  $\mu\text{m}$ .

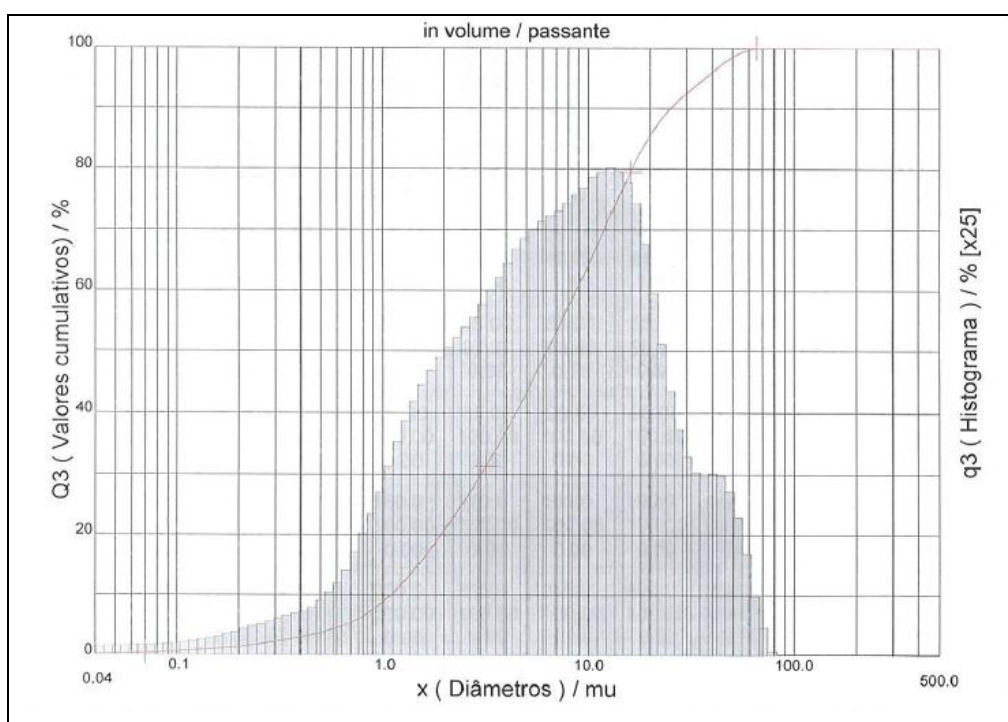


Figura 12 – Distribuição de tamanho de partícula do resíduo de vidro.



#### 4.1.3.4. Análise microestrutural

A micrografia do RV com magnificação de 300x, ilustrada na Figura 13 – A, apresenta uma microestrutura desagregada e heterogênea. Com o aumento da magnificação para 3000x (Figura 13 – B), observam-se cristais de diferentes tamanhos e em geral, pontiagudos.

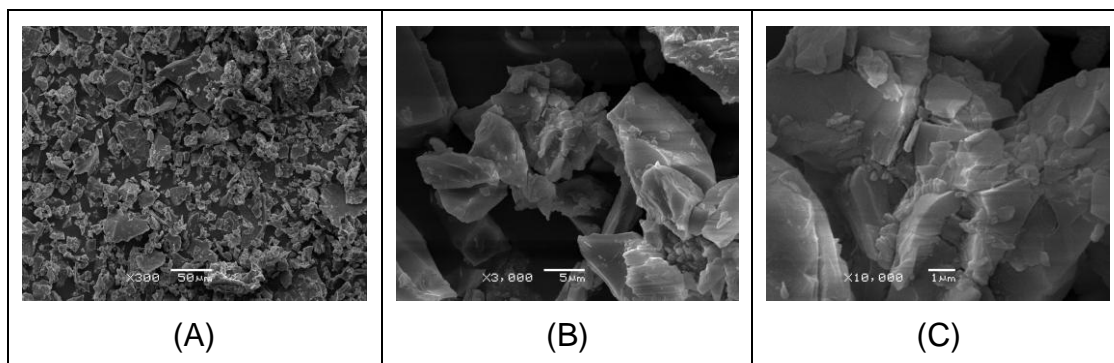


Figura 13 – Micrografias do resíduo de vidro. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.

### 4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS OBTIDAS

Os resultados a seguir apresentados fornecem as propriedades mecânicas (resistência mecânica à flexão de três pontos) e físicas (massa específica aparente, absorção de água e retração linear) dos CP's das composições investigadas, após queima nas temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C, a fim de avaliar o seu potencial de emprego como produto de cerâmica vermelha. Também são apresentados os resultados do estudo dos processos físico-químicos de interação destes novos materiais, responsáveis por estas propriedades.

#### 4.2.1. Propriedades mecânicas e físicas

##### 4.2.1.1. Resistência à flexão

Os valores médios e os respectivos desvios padrões dos resultados do ensaio de resistência à flexão (RF) dos CP's das composições cerâmicas investigadas, em

função da temperatura de queima, estão apresentados na Tabela 9. Para melhor visualização dos resultados, a Figura 14 apresenta o gráfico obtido a partir dos valores médios de RF.

Tabela 9 – Resistência à flexão em função das temperaturas de queima.

Composição (%)				Resistência à flexão (MPa)			
Nº	RMS	AT	RV	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C
I	70	30	-	$2,86 \pm 0,51$	$8,33 \pm 1,39$	$29,34 \pm 6,26$	$56,97 \pm 6,06$
II	60	40	-	$5,40 \pm 0,87$	$11,36 \pm 0,55$	$34,49 \pm 5,24$	Fusão
III	50	50	-	$9,91 \pm 1,15$	$23,37 \pm 1,63$	$20,88 \pm 1,53$	Fusão
IV	65	30	5	$7,00 \pm 1,13$	$32,52 \pm 6,83$	$46,42 \pm 5,72$	Fusão
V	55	40	5	$14,23 \pm 1,47$	$49,99 \pm 4,02$	$45,01 \pm 1,13$	Fusão
VI	45	50	5	$18,59 \pm 3,06$	$44,82 \pm 4,26$	$29,55 \pm 1,18$	Fusão

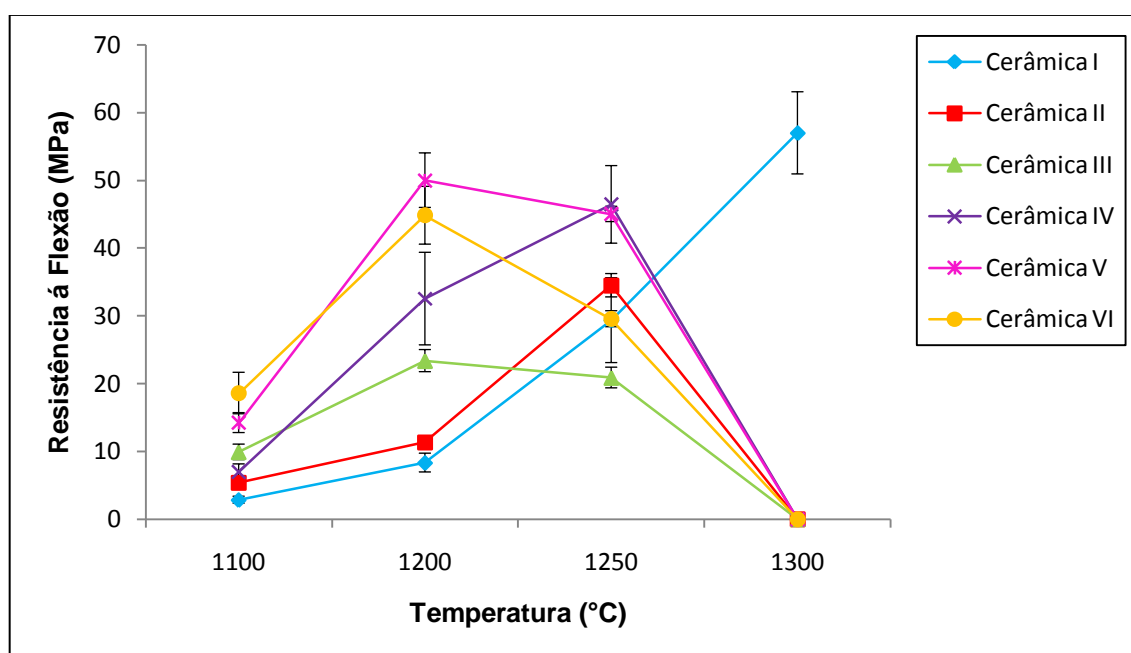


Figura 14 – Variação da resistência à flexão (RF) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas.

Dentre as diferentes formulações, a Cerâmica I com 70% de RMS e 30% de AT, foi a única composição investigada que não apresentou deformações nos seus CP's na temperatura de 1300°C, como também foi a composição que obteve o valor mais elevado de resistência mecânica (56,97 MPa), valor obtido nesta mesma temperatura. Este fato pode ser explicado, pois se trata da composição com maior teor de RMS e ausência de RV em sua formulação. O resíduo de serpentinito utilizado neste estudo possui elevado teor de MgO em sua composição (Tabela 3) e

que somadas com as proporções de óxidos alcalinos, sobretudo  $K_2O$  presente na composição da argila, mostraram-se adequadas para a fusão parcial dos componentes e conseqüentemente, fortalecimento da estrutura cerâmica nesta temperatura.

Segundo Cunha-Duncan e Bradt (2003) e Bradt (2004), os materiais refratários apresentam, tipicamente, resistência à flexão na faixa de valores entre 10 e 40 MPa à temperatura ambiente, e portanto, a Cerâmica I, além de apresentar potencial de utilização para fabricação de cerâmica vermelha, mostrou-se viável, em termos de resistência mecânica, a sua aplicação como refratário.

Para as Cerâmicas II e IV, observa-se um comportamento análogo até a temperatura de 1250°C, ou seja, os valores de RF crescem com o aumento de temperatura de queima. Este comportamento pode estar associado à redução de porosidade e consolidação microestrutural. No entanto, um acréscimo de 50°C na temperatura foi suficiente para a fusão com deformação dos CP's dessas composições. Segundo Amorós *et al.* (1989), a deformação dos CP's surge como uma conseqüência do excesso de fases líquidas formadas durante a queima.

Para as Cerâmicas III, V e VI com 20%, 15% e 25% a menos de RMS, respectivamente, na sua composição que a Cerâmica I, a máxima RF foi obtida para a temperatura de 1200°C, devido provavelmente à intensa vitrificação da microestrutura. Nesse processo, os componentes da mistura inicial formam uma fase líquida bastante viscosa capaz de formar após resfriamento uma ligação vítrea muito resistente. Em temperaturas superiores, verifica-se uma perda de resistência RF, decorrente ao processo de fervura de silicatos, que leva a formação de bolhas e desprendimento de gases no interior da peça, que não conseguem escapar devido a formação da camada vítrea da parte externa da amostra. A Figura 15 tipifica a presença de bolhas e aspecto vitrificado encontrados nesses CP's, apresentado em corte transversal, um corpo-de-prova da mistura VI queimado a 1250°C. As bolhas, neste caso, comportam-se supostamente, como defeitos, ou seja, concentradores de tensão, degradando consideravelmente a RF dos corpos cerâmicos.



Figura 15 – Corpo-de-prova da Mistura VI queimado à 1250°C.

Segundo Figueiredo (2008), o valor mínimo de resistência à flexão após queima para uso em tijolos em cerâmica vermelha é 5,5 MPa. Nesse sentido, com exceção das Cerâmicas I e II queimadas à 1100°C, todas as demais composições apresentaram valores superiores a 5,5 MPa, em qualquer condição de queima avaliada neste trabalho.

#### 4.2.1.2. Massa específica aparente

A Tabela 10 fornece os valores médios e os respectivos desvios padrões da massa específica aparente (MEA) dos CP's das composições investigadas neste trabalho.

Tabela 10 – Massa específica aparente em função das temperaturas de queima.

Composição (%)				Massa Específica Aparente (g/cm³)			
Nº	RMS	AT	RV	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C
I	70	30	-	1,82 ± 0,07	2,00 ± 0,04	2,07 ± 0,04	2,20 ± 0,04
II	60	40	-	1,86 ± 0,04	2,07 ± 0,03	2,15 ± 0,03	Fusão
III	50	50	-	1,98 ± 0,04	2,26 ± 0,02	2,18 ± 0,05	Fusão
IV	65	30	5	1,85 ± 0,02	2,06 ± 0,04	2,18 ± 0,04	Fusão
V	55	40	5	2,00 ± 0,04	2,28 ± 0,05	2,07 ± 0,02	Fusão
VI	65	50	5	2,10 ± 0,01	2,22 ± 0,04	1,72 ± 0,05	Fusão

Para melhor visualização dos resultados obtidos de MEA foi confeccionado o gráfico apresentado na Figura 16. Cada ponto no gráfico representa a média de 5 dados amostrais obtidos com a medição da propriedade.

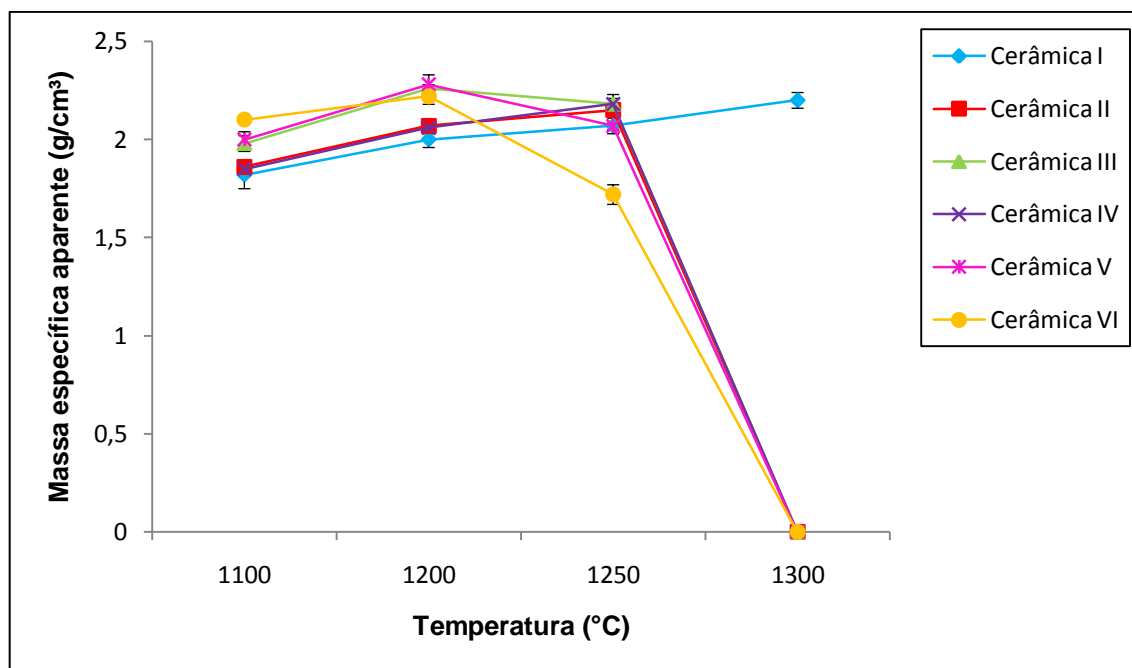


Figura 16 – Variação da massa específica aparente (MEA) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas.

Os resultados da MEA (Tabela 10 e Figura 16) mostram que os CP's das misturas I, II e IV tornam-se mais densos com o aumento da temperatura de queima, decorrentes ao aumento da fase líquida no interior da amostra e conseqüente fechamento dos poros.

Para as Cerâmicas III, V e VI, a MEA aumentou até a temperatura de 1200°C, devido provavelmente à formação de fase vítrea. Esta possível fase vítrea formada, de elevada viscosidade, promove a redução gradativa do volume de poros, promovendo a densificação do corpo cerâmico. Em temperaturas superiores, os valores de MEA decaíram decorrentes ao processo de fervura de silicatos, que leva a formação de bolhas, observadas anteriormente na Figura 15.

As cerâmicas desenvolvidas, nas diferentes temperaturas de queima experimentadas, tiveram o valor de MEA entre 1,72 a 2,28 g/cm³. Quando comparadas com argilas utilizadas em cerâmica vermelha, estes valores estão na faixa de 1,7 a 2,5%, daqueles indicados por Santos (1989).

#### 4.2.1.3. Retração linear

A Tabela 11 e a Figura 17 apresentam os resultados obtidos no ensaio de retração linear (RL) após queima dos CP's das composições cerâmicas investigadas, em função da temperatura.

Tabela 11 – Retração linear em função das temperaturas de queima.

Composição (%)				Retração Linear (%)			
Nº	RMS	AT	RV	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C
I	70	30	-	6,15 ± 0,19	8,63 ± 0,34	9,98 ± 0,07	11,66 ± 0,28
II	60	40	-	6,66 ± 0,36	9,06 ± 0,17	10,83 ± 0,46	Fusão
III	50	50	-	6,81 ± 0,19	10,33 ± 0,11	10,05 ± 0,70	Fusão
IV	65	30	5	6,98 ± 0,06	10,04 ± 0,30	11,26 ± 0,47	Fusão
V	55	40	5	7,78 ± 0,16	11,41 ± 0,20	8,67 ± 0,18	Fusão
VI	45	50	5	8,28 ± 0,11	11,1 ± 0,20	5,80 ± 0,31	Fusão

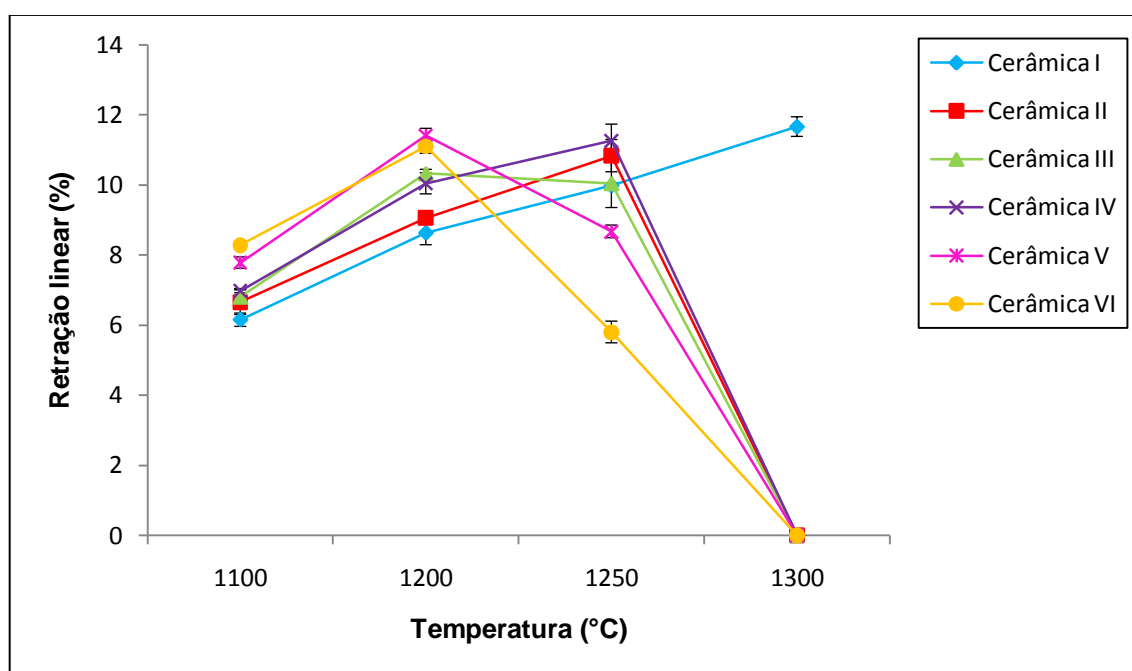


Figura 17 – Variação da retração linear (RL) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas.

De acordo com a Tabela 11 e a Figura 17, observa-se um nítido aumento nos valores da RL após queima dos CP's das composições I, II e IV com o aumento da temperatura de queima. Isto se deve provavelmente ao maior grau de vitrificação que contribui para a maior densificação das amostras comprovadas pela Tabela 10, e com isso maior RL.

Para as Cerâmicas III, V e VI, a RL aumentou até a temperatura de 1200°C. No intervalo de temperatura de queima de 1200°C a 1250°C, observa-se uma redução nos valores de RL de 2,71%, 24% e 29,95% pontos percentuais, respectivamente. Isto pode ser explicado pela formação de uma porosidade extra em função da fervura de silicatos, que leva à formação e coalescência de poros, que podem ser observados por meio da Figura 15.

Segundo Borlini (2002) in Borgo (2005), quando a cerâmica apresenta-se porosa é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semiporoso é caracterizado por uma retração de 4- 6% e o gresificado por uma retração linear de 8%. De acordo com esta classificação, as cerâmicas obtidas neste estudo apresentaram-se, em sua maioria, como gresificadas.

#### 4.2.1.4. Absorção de água

A Tabela 12 apresenta a média e o respectivo desvio padrão dos resultados obtidos no ensaio de absorção de água (AA), em função da temperatura de queima, para as composições investigadas neste trabalho. Para melhor visualização dos resultados, a Figura 18 apresenta o gráfico obtido a partir dos valores médios de AA.

Tabela 12 – Absorção de água em função das temperaturas de queima.

Composição (%)				Absorção de água (%)			
Nº	RMS	AT	RV	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C
I	70	30	-	17,61 ± 1,51	12,05 ± 0,97	5,47 ± 0,44	2,96 ± 0,42
II	60	40	-	14,95 ± 1,82	9,85 ± 0,27	1,73 ± 0,14	Fusão
III	50	50	-	9,72 ± 0,51	3,45 ± 0,16	0,78 ± 0,05	Fusão
IV	65	30	5	14,19 ± 0,66	5,19 ± 0,42	1,98 ± 0,52	Fusão
V	55	40	5	10,16 ± 0,30	0,56 ± 0,21	0,42 ± 0,05	Fusão
VI	45	50	5	8,12 ± 0,23	0,46 ± 0,27	0,28 ± 0,05	Fusão

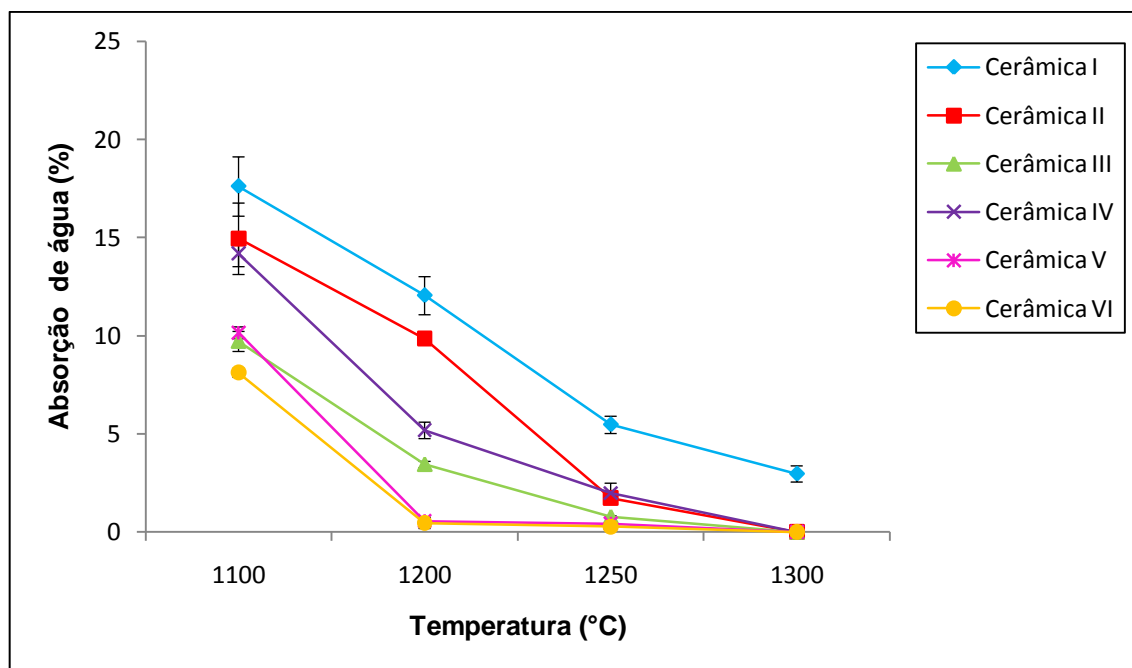


Figura 18 – Variação da absorção de água (AA) em função das temperaturas de queima para as cerâmicas investigadas.

Para as Cerâmicas I, II e IV, observa-se uma diminuição nos valores de AA com o aumento da temperatura de queima. Os CP's foram diminuindo a AA na medida em que a peça foi retraindo e densificando, a porosidade foi fechando e reduzindo a capacidade de penetração de água para o interior da peça.

Para os CP's das composições IV, V e VI, no intervalo de temperatura de queima de 1100°C a 1200°C, verifica-se uma diminuição significativa nos valores de AA. A adição de vidro residual nessas composições agregou um maior teor de óxidos fundentes presentes na massa cerâmica, facilitando a formação da fase líquida, o qual contribuiu para uma diminuição nos valores de AA. É importante salientar que os corpos cerâmicos das composições V e VI, queimados à 1200°C apresentaram uma AA muito baixa, de 0,56% e 0,46%, respectivamente, evidenciando que os silicatos ocuparam os poros até o momento que começaram a "fervor", quando provocaram bolhas que levaram à expansão, e uma porosidade fechada, provavelmente, muito elevada.

Segundo a norma NBR 15310 (ABNT, 2009) para telhas, o limite admissível de valores de absorção de água é 20%. De acordo com a mesma, todas as formulações cerâmicas estudadas, nas diferentes temperaturas experimentadas, apresentaram valores de AA permitidos para esta aplicação.

Na temperatura de queima de 1100°C, as composições estudadas apresentaram valores de AA entre 8,12 e 17,61%, estes dentro do intervalo de 8 e



22% permitidos pelas normas NBR 15270-1 (ABNT, 2005) e NBR 15270-2 (ABNT, 2005) para componentes cerâmicos para alvenaria de vedação e estrutural, respectivamente. Na temperatura de queima de 1200°C, somente as Cerâmicas I e II apresentaram os valores de AA permitidos para esta aplicação.

#### 4.2.2. Processos físico-químicos de formação das novas estruturas

Dentre as composições investigadas, a Cerâmica I, cuja formulação aplicou-se concentrações de 70% de resíduo da mineração de serpentinito e 30% de argila Taguá, foi a que obteve melhor desempenho do ponto de vista de caracterização mecânica e, portanto, esta foi eleita para estudar os processos físico-químicos de interação deste novo material, através das técnicas de DRX e MEV/ EDS.

As razões para a escolha dos CP's da composição I para este estudo são as seguintes:

- Esta composição contém o teor mais elevado de resíduo da mineração de serpentinito na sua formulação e, portanto, pretende-se esclarecer a influência desta matéria-prima nas propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas desenvolvidas;
- Somente os CP's da composição I demonstraram crescimento nos valores de RF nas temperaturas entre 1250°C e 1300°C, o qual propriedades refratárias podem ser conferidas neste material em temperaturas mais elevadas;
- O valor mais elevado de RF (56,97 MPa), valor obtido na temperatura de 1300°C, foi observado na Cerâmica I, o que indica que os processos físico-químicos de interação entre os componentes da mistura inicial ocorreram com a maior intensidade.

##### 4.2.2.1. Análise mineralógica

As mudanças na composição mineralógica da Cerâmica I após queima nas temperaturas de 1100°C, 1200°C e 1300°C foram avaliadas através da técnica de difração de raios X. Os resultados deste estudo estão apresentados nas Figuras 19-21 e nas Tabelas 13-15.

A análise mineralógica da Cerâmica I queimada à 1100°C (Figura 19 e Tabela 13) revelou que o material é composto pelas seguintes fases cristalinas: enstatita, silicato de magnésio, hematita e forsterita, formadas durante a sinterização do material, além de quartzo, constituinte existente antes da queima.

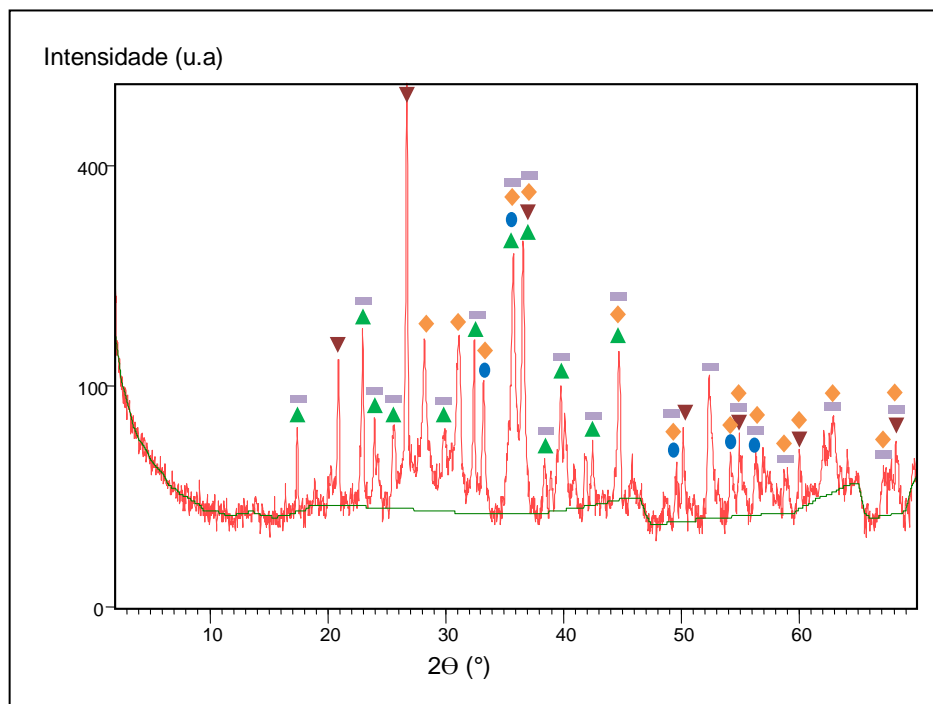


Figura 19 – Difratoograma da Cerâmica I à 1100°C.

Tabela 13 – Identificação dos picos do difratograma da Cerâmica I à 1100°C.

Código de Referência ICP	Mineral	Fórmula Química	Símbolo
71-0786	Enstatita	$\text{MgSiO}_3$	◆
74-0714	Silicato de magnésio	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	■
79-0007	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	●
21-1260	Forsterita	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	▲
85-1054	Quartzo	$\text{SiO}_2$	▼

Além dos componentes cristalinos acima citados, no difratograma da Figura 19 observa-se elevado teor de componentes amorfos que podem ser verificados através da distância entre a linha base da curva do DRX e a linha zero do gráfico (número de contagem de aproximadamente 50).

Na temperatura de 1200°C, o difratograma da Cerâmica I (Figura 20) não apresentou significativa mudança mineralógica quando comparada com a mesma na

temperatura de 1100°C. Além de quartzo, enstatita e silicato de magnésio, minerais identificadas no difratograma da Figura 19, observa-se a sinterização de duas novas fases cristalinas: cristobalita e lazurita.

Pode-se supor que a hematita e a forsterita presentes no Difratograma da Cerâmica I à 1100°C reagiram, formando a fase amorfa e vítrea, que passa a coexistir com as fases minerais do quartzo, da enstatita e do silicato de magnésio remanescentes.

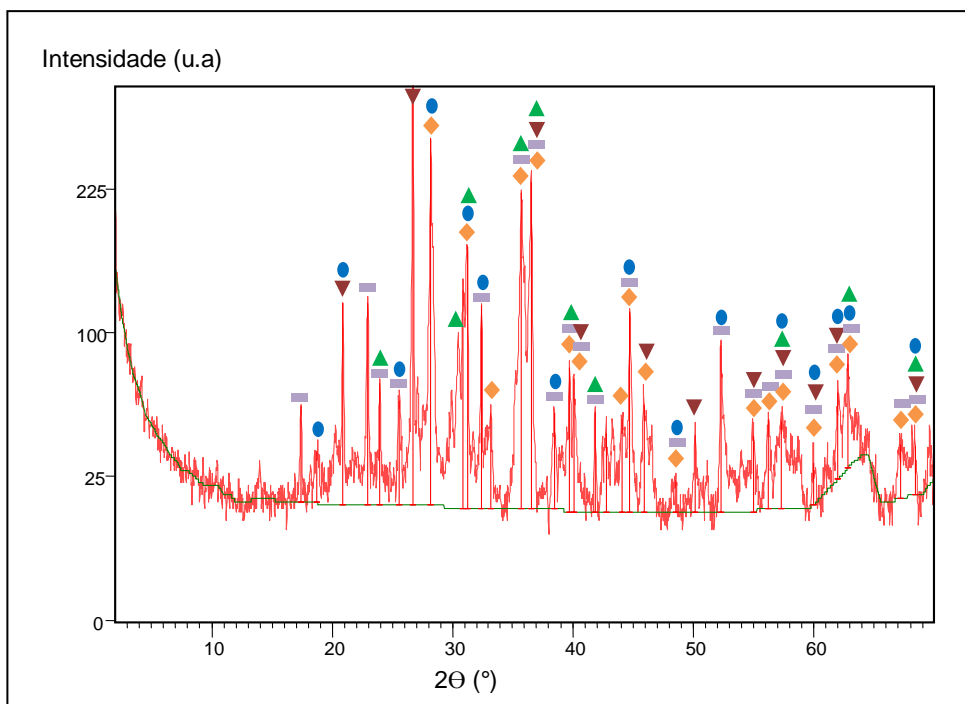


Figura 20 – Difratograma da Cerâmica I à 1200°C.

Tabela 14 – Identificação dos picos do difratograma da Cerâmica I à 1200°C.

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Mineral</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Símbolo</b>
71-0786	Enstatita	$\text{MgSiO}_3$	◆
74-0714	Silicato de magnésio	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	■
03-0267	Cristobalita	$\text{SiO}_2$	●
02-0328	Lazurita	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$	▲
85-1054	Quartzo	$\text{SiO}_2$	▼

No difratograma da Cerâmica I à 1300°C (Figura 21) observa-se que não há mais resquícios das fases cristalinas de hematita, forsterita, cristobalita e lazurita, inicialmente identificadas nos corpos cerâmicos desta composição (Figuras 19 e 20).

Assim, remanescem apenas as fases minerais do quartzo, enstatita, silicato de magnésio e fase amorfa, em proporções tais que levam a máxima massa específica aparente e resistência mecânica e a menor absorção de água em todo intervalo de temperaturas investigadas.

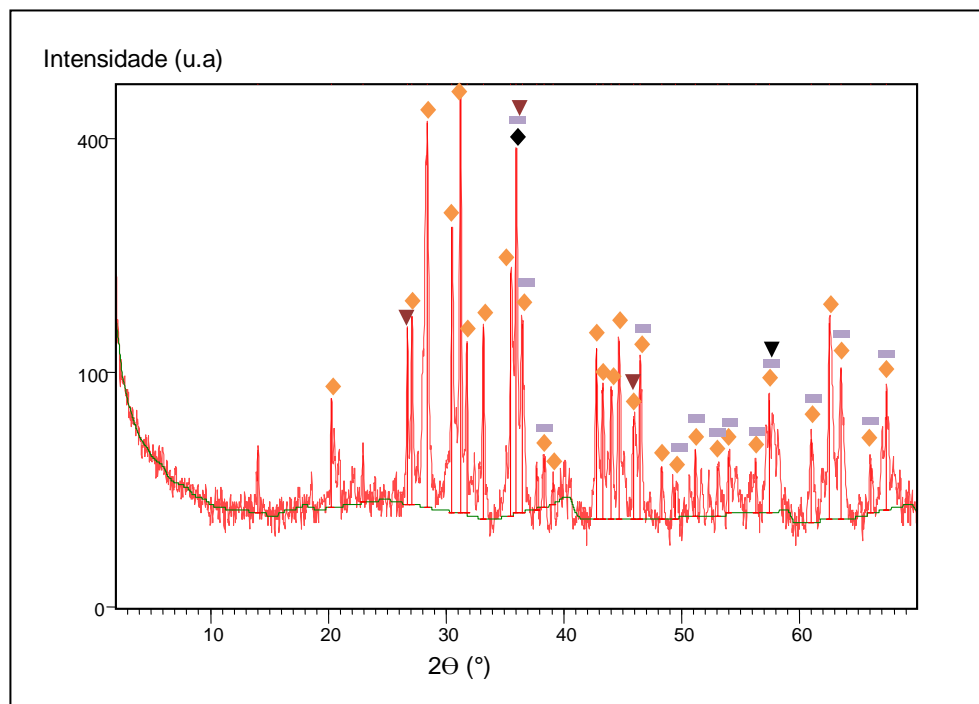


Figura 21 – Difratoograma da Cerâmica I à 1300°C.

Tabela 15 – Identificação dos picos do difratograma da Cerâmica I à 1300°C.

<b>Código de Referência ICP</b>	<b>Mineral</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Símbolo</b>
71-0786	Enstatita	MgSiO <sub>3</sub>	◆
74-0714	Silicato de magnésio	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	■
85-1054	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	▼

A presença de fase amorfa continua a ser elevada, mas identificar diferentes fases amorfas e/ou realizar uma comparação quantitativa com os outros difratogramas de mesma composição não é possível pela técnica de DRX.

A simplificação da composição mineralógica em elevadas temperaturas pode ser explicada pela fusão dos minerais de hematita, forsterita, cristobalita e lazurita na temperatura de 1300°C, e transferência dos mesmos para a fase amorfa ocasionada, provavelmente, devido um resfriamento rápido (solidificação) da

cerâmica. Como resultado, há uma gresificação da microestrutura no corpo cerâmico, evidenciada pelos valores de retração linear (Tabela 11).

De acordo com a literatura, a temperatura de fusão da hematita e forsterita ocorrem em torno das temperaturas de 1594°C e 1895°C, respectivamente. No entanto, quando estes minerais se encontram na presença de outros, uma redução na temperatura de fusão dos mesmos pode ser verificada, em decorrência da intervenção de íons presentes em outros componentes cristalinos na rede cristalina do material estudado. A capacidade de troca iônica das partículas dos minerais com substituição de íons por outros na rede cristalina ocorre neste caso nas camadas octaédricas, com magnésio e ferro, particularmente substituindo o alumínio.

#### 4.2.2.2. Análise microestrutural e análise química elementar

Na Figura 22 estão presentes as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do CP da Cerâmica I queimada na temperatura de 1100°C. Na Figura 22 – A, a microestrutura apresenta-se com uma textura rugosa e com poucos poros. Um fator que contribui para o aparecimento de rugosidade é a presença de impurezas e pequenas fibras existentes no resíduo da mineração de serpentinito. Observa-se que nesta temperatura inicia o processo físico de sinterização das partículas minerais que podem ser observadas nas áreas ovais em destaque. As Figuras 22 – B e C apresentam algumas regiões mais representativas da morfologia interna do material, onde se observa que as partículas das matérias-primas iniciais não reagiram por completo.

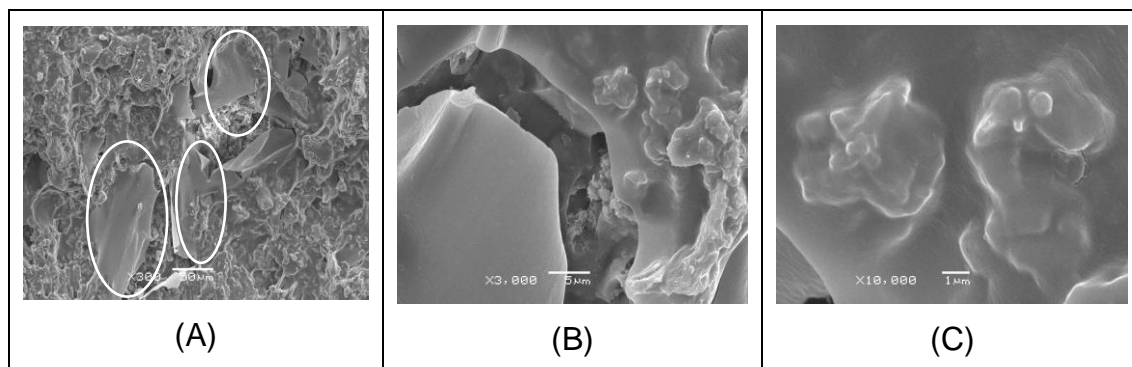


Figura 22 – Micrografias da Cerâmica I à 1100°C. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.

Na temperatura de 1250°C, observa-se na Figura 23 que a superfície da Cerâmica I apresenta-se parcialmente vítrea com poros fechados, alguns de menor

tamanho e mais arredondados (destacados com círculo branco), devido provavelmente a geração de gases durante o tratamento térmico do material ou ainda em razão das reações que vão ocorrendo entre os componentes da massa e outros muito maiores e irregulares (destacados com círculo preto), os quais podem estar relacionados a situações pontuais no corpo cerâmico onde houve uma maior concentração de óxidos fundentes. Segundo Beltran *et al.* (1996), poros grandes com morfologia irregular, surgem provavelmente devido a uma má prensagem.

Quando comparada com a mesma composição queimada a 1100°C, nota-se uma superfície de menor rugosidade e com uma maior quantidade de superfícies completamente fundidas. Isso levou o aumento de RF para os CP's queimados a essa temperatura.

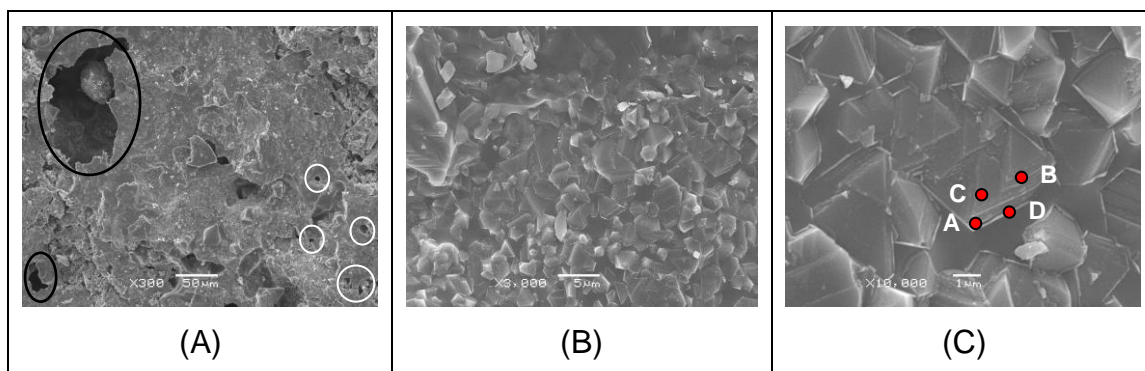


Figura 23 – Micrografias da Cerâmica I à 1250°C. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.

A análise química elementar qualitativa e semiquantitativa dos pontos A, B, C e D da Figura 23, obtida por EDS, apresentam-se na Tabela 16, sendo que E.A refere-se ao Erro Absoluto do equipamento para cada elemento analisado.

Tabela 16 – Composição química analisada por EDS nos pontos A, B, C e D da Cerâmica I à 1250°C (Figura 22 – C) e suas respectivas porcentagens (% em massa).

Elementos	Ponto A		Ponto B		Ponto C		Ponto D	
	%	E.A	%	E.A	%	E.A	%	E.A
C	38,58	6,08	-	-	33,26	3,47	42,57	2,32
Na	3,84	0,38	4,96	0,58	-	-	-	-
Mg	1,40	0,21	1,84	0,33	4,95	0,41	2,35	0,28
Al	-	-	-	-	11,56	0,24	17,61	1,10
Si	41,98	0,52	70,35	0,55	7,82	0,38	8,68	0,32
K	-	-	-	-	2,83	0,45	1,88	0,15
Ca	14,20	0,84	22,85	1,29	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	39,58	1,58	26,91	1,06

Nos pontos A e B, verifica-se a presença dos seguintes elementos: magnésio, sódio, silício, cálcio e somente carbono no ponto B. Nos pontos C e D foram identificados os elementos carbono, ferro, magnésio, alumínio, silício e potássio. A presença de magnésio é devido ao resíduo da mineração de serpentinito, que apresenta elevado teor de MgO em sua composição. A presença de Si está associada ao SiO<sub>2</sub>, componentes majoritários encontrados nas análises químicas por FRX do resíduo da mineração de serpentinito e da argila Taguá.

Na Figura 23 – C, a superfície da Cerâmica I apresenta-se semelhante a uma drusa de cristais com faces octaédricas. No entanto, a análise da composição química elementar nos pontos de uma mesma face mostrou elevada diferença dos elementos químicos detectados e teor deles, o qual contradiz com uma das propriedades fundamentais da cristalografia – a constância da composição química em todos os pontos da estrutura cristalina. Portanto, as formas detectadas não podem ser consideradas como cristais, apenas quase-cristais.

Na micrografia da cerâmica queimada a 1300°C (Figura 24 – A), observa-se a formação de uma massa densa, proveniente da fusão dos materiais, e com forte ligação entre as partículas, próprio de uma estrutura vítrea. A análise da composição mineralógica por DRX da Cerâmica I nesta temperatura (Figura 21) fornece subsídios para o entendimento de que a vitrificação da microestrutura ocorreu a partir da dissolução das fases cristalinas na fase vítrea. É visível nas áreas destacadas com círculos brancos a grande quantidade de poros arredondados, alongados ou seqüências de pequenos poros alinhados. Estes poros alinhados e alongados provavelmente são trincas de dilatação do quartzo (Bragança, 2002) e os poros esféricos e menores são resultantes, provavelmente, do aprisionamento de gases no último estágio de sinterização.

Na Figura 24 – B e C notam-se planos de empilhamento, formando “degraus” em diferentes áreas da superfície da amostra (destacados com círculos brancos), comprovando uma maior sinterização nesta temperatura quando comparada com as demais. Este fato pode ser comprovado pelo maior valor observado de RF da Cerâmica I quando queimada nesta temperatura (56,97MPa).

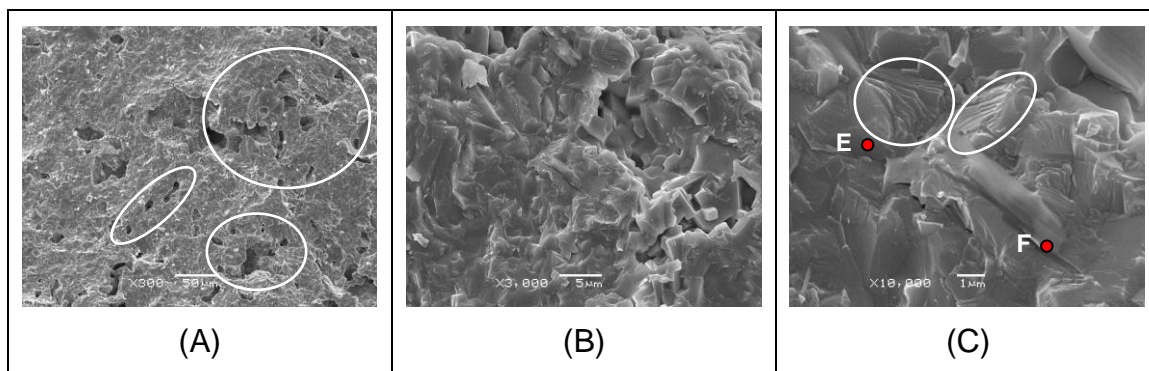


Figura 24 – Micrografias da Cerâmica I à 1300°C. Ampliação: A) x300; B) x3000; C) x10000.

A composição química nos pontos E e F da Figura 24 - C, obtida por EDS, apresentam-se na Tabela 17. Em ambos os pontos, foram identificados os seguintes elementos: carbono, magnésio, alumínio e silício. No ponto F também foram identificados potássio e ferro.

Tabela 17 – Composição química analisada por EDS nos pontos E e F da Cerâmica I à 1300°C (Figura 23 – C) à 1300°C e suas respectivas porcentagens (% em massa).

Elementos	Ponto E		Ponto F	
	%	E.A	%	E.A
C	73,18	4,69	57,14	5,52
Mg	9,91	0,25	6,19	0,54
Al	0,79	0,25	2,09	0,32
Si	16,11	0,45	19,76	0,34
K	-	-	2,25	0,33
Fe	-	-	12,57	1,94



## **CAPÍTULO 5**

### **5. CONCLUSÕES**

Com os resultados obtidos, ficou comprovado que:

1. É possível adicionar concentrações elevadas de resíduo da mineração de serpentinito (até 70% em peso) em formulações de massas argilosas para a fabricação de cerâmica vermelha. Entre os benefícios da utilização deste resíduo como matéria-prima na indústria cerâmica pode-se destacar a redução de consumo de recursos não renováveis e minimização do impacto ambiental.

2. O resíduo de vidro pode ser incorporado em massas cerâmicas, tendo como principal característica a capacidade de diminuir a temperatura de formação da fase líquida durante o processo de queima dos corpos cerâmicos (fundente), o qual possibilita em diminuição significativa no consumo de energia durante o processo de fabricação e melhores propriedades da peça cerâmica.

3. As propriedades físicas e mecânicas das composições investigadas foram influenciadas pela composição química e mineralógica, pela formulação de matéria-prima e pela temperatura de queima. Os valores destas propriedades para os materiais cerâmicos obtidos nesta pesquisa foram: resistência à flexão em três pontos variando de 2,86 a 56,97 MPa, massa específica aparente de 1,82 a 2,28 g/cm<sup>3</sup>, índice de absorção de água de 0,28 a 17,61% e retração linear de 5,80 a 11,66%. As propriedades obtidas demonstram que a maioria dos materiais desenvolvidos atendem as demandas das normas brasileiras e em geral, podem ser utilizados para a produção de blocos cerâmicos e telhas.

4. O estudo dos processos físico-químicos de interação da Cerâmica I durante a queima, através dos métodos de DRX e MEV/EDS têm como resultado a formação de novas fases cristalinas, tais como: quartzo (SiO<sub>2</sub>), enstatita (MgSiO<sub>3</sub>), silicato de magnésio (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). As novas estruturas apresentaram diferentes níveis de vitrificação e porosidade nas distintas temperaturas de queima experimentadas para esta composição.

5. Entre os objetivos desta pesquisa não foram incluídos os cálculos de eficiência econômica, porém, a utilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, em substituição às matérias-primas naturais é comumente economicamente viável, tendo em vista o baixo custo dos resíduos em comparação com as matérias-primas tradicionais.

## **CAPÍTULO 6**

### **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Aprofundar os estudos sobre as interações químicas e processos de formação de estruturas vítreas (sinterização) que ocorrem durante o processo de queima das peças referentes aos corpos-de-prova estudados;
- Avaliar o potencial de utilização de outros resíduos em substituição da argila natural agregando desta forma, maior valor a pesquisa;
- Diminuir a temperatura de preparação dos materiais cerâmicos até no máximo 900°C para atender as indústrias cerâmicas tradicionais e diminuir o consumo de energia;
- Estudar a viabilidade econômica de criação de uma central de processamento de cerâmicas a partir de resíduos industriais;
- Avaliar o comportamento da Cerâmica I em temperaturas mais elevadas para verificar o seu potencial de utilização como material refratário.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCHAR, W.; SILVA, J. E.; MELO-CASTANHO, S. R. H.; SEGADÃES, A. M. Properties of clay based ceramics added with construction and demolition waste. In: Congress Annual Meeting & Exhibition, 138 th., 2009, San Francisco. *Anais...* 2009, p. 907-910.

ACCHAR, W.; VIEIRA, F. A.; HORTZA, D. Effect of marble and granite sludge in clay materials. *Materials Science and Engineering*, v. 419, n. 1-2, p. 306-309, 2006.

AKERMAN, M.. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. São Paulo: CETEV, 2000. 37 p.

ALBARO, J. L. A. A Operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte V: Descrição da etapa de prensagem. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 6, n. 3, p. 26-32, 2001.

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 5, n. 5, p. 23-27, 2000.

AMORÓS, J. L.; BELTRAN, V.; BLASCO, A.; ENRIQUE, J.; ESCARDINO, A.; NEGRE, F. *Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*. Valencia: AICE. 1989. 160 p.

ANDRADE, P. M.; VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; VERNILLI JÚNIOR, F. Recycling of steel sludge into red ceramic. *Materials Science Forum*, v. 530, p. 544-549, 2006.

ANTONOV, G. I.; YAKOBCHUK, L. M.; PROKUDIN, V. Y.; GALUSHKA, N. V. Serpentine rocks from the Sokolovskoe deposit. *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 35, n. 11, p. 376-380, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (ABIRROCHAS). *Rochas ultramáficas: serpentinitos, pedra sabão e pedra talco*. Disponível em: <[http://www.abirochas.com.br/rochas\\_ornamentais\\_02\\_5.php](http://www.abirochas.com.br/rochas_ornamentais_02_5.php)>. Acesso em: 26 de maio de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). *Informações técnicas: definição e classificação*. 2011a. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em: 10 de março de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABC). *Informações técnicas: processos de fabricação*. 2011b. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=4&submenu=50>>. Acesso em: 20 de Abril de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10.004*: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10.007*: amostragem de resíduos sólidos – procedimento. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 15.270 -2*: componentes cerâmicos – blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 15.270-1*: componentes cerâmicos – blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 15.270-3*: componentes cerâmicos – blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 15.310*: componentes cerâmicos – telhas – terminologia, requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 5014*: produtos refratários conformados densos e isolantes – determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 6502*: rochas e solos – terminologia. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS AUTOMÁTICAS DE VIDRO (ABIVIDRO). *História do Vidro*. Disponível em: <<http://www.abividro.org.br>>. Acesso em: 28 de novembro de 2011.

BAUER, L. A. F. *Materiais de construção*. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 705 p.

BERTUOL, D. A. *Caracterização e utilização do resíduo sólido gerado no acabamento de peças de Zamac como matéria-prima para a obtenção de materiais cerâmicos*. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BIANCHINI, G.; MAROCHINO, E.; TASSINARI, R.; VACCARO, C. Recycling of construction and demolition waste materials: A chemical-mineralogical appraisal. *Waste Management*, v. 25, p. 149-159, 2005.

BORBA, C. D. G.; NETO, J. B. R.; OLIVEIRA, A. P. N.; ECHUDE, L. C. F.; ALARCÓN, O. E. Estudo de matérias-primas fundentes. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 34-39, 1996.

BORGIO, S. C. *Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento*. 141 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

BORLINI, M. C. *Cerâmicas preparadas a partir de argila sedimentar com adição de cinzas da matéria orgânica do lixo e celulignina do processo de pré-hidrólise de biomassas: propriedades mecânicas e inertização de metais pesados*. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

BRADT, R. C. Fracture of refractories. In: SCHACHT, C. A. *Refractories handbook*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004, p. 11-38.

BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Traditional and glass powder porcelain: Technical and microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 2383-2388, 2004.

BRANCO, P. M. *Os minerais argilosos*. Porto Alegre: CPRM, 2009.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a política nacional de resíduos sólidos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 3 ago. 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME) – Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). *Anuário mineral brasileiro 2010*. Brasília: DNPM, 2010. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso: 25 de março de 2012.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME) - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM). *Anuário estatístico 2010: Setor de transformação de não-metálicos*. Brasília: SGM, 2010b. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso: 27 de setembro de 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME) - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM). *Principais produtos 2010 (ano base 2009): Setor de transformação de não-metálicos*. Brasília: SGM, 2010a. Disponível em <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso: 21 de novembro de 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Plano nacional de resíduos sólidos*. Brasília, 2011. 109 p.

BRUNDLE; C. R.; EVANS JUNIOR, C. A.; WILSON, S. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Boston: Butterworths-Heinamann, 1992. 751p.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. A indústria cerâmica brasileira. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 5, n. 3, p. 31-36, 2000.

CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J. F. M.; ALMEIDA, A. S.; TANNO, L. C. *Argila para cerâmica vermelha*. Rio De Janeiro: CETEM, 2008. 25 p. Comunicado Técnico.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994. 589 p.

CAMPREGHER, N. *Estudo da viabilidade da incorporação do lodo da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel, celulose e aparas em material cerâmico*. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic materials: Science and engineering*. New York: Springer, 2007. 716 p.

CASAGRANDE, M. C. *Efeito da adição de chamote semi- gresificado no comportamento físico de massa cerâmica de pavimento*. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CHEN, C. H.; HUANG, R.; WU, J. K.; YANG, C. C. Waste e-glass particles used in cementitious mixtures. *Cement and Concrete Research*, v. 36, n. 3, p. 449-456, 2006.

CHIH-HUANG, W; DENG-FONG, L; PEN-CHI, C. Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, v. 7, n. 3, p. 679-685, 2003.

COELHO, C.; ROQUEIRO, N.; HOTZA, D. Rational mineralogical analysis of ceramics. *Materials Letters*, v. 52, n. 6, p. 394-398, 2002.

CORREIA, S. L. *Desenvolvimento de metodologia de formulação de massas cerâmicas triaxiais utilizando delineamento de misturas e otimização*. 140 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

COSTA, F.B.; TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E.; SANTOS, G.T.A. Recycling of glass cullet as aggregate for clays used to produce roof tiles. *Matéria*, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 1146-1153, 2009.

COUVIGNOU, E. M. *Análise da conformidade e caracterização da matéria- prima empregada na fabricação de blocos cerâmicos na região metropolitana de*

Salvador. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Salvador, Bahia, 2007.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de refratários. *Cerâmica*, São Paulo, v.49, n. 312, 2003.

CURWELL, S.; COOPER, I. The implications of urban sustainability. *Building Research and Information*, v. 26, n. 1, p. 17-28, 1998.

DAL BÓ, M.; BARBETTA, P. A.; HOTZA, D. Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 12, n. 1-2, p. 42-46, 2007.

DAL BÓ, M.; SILVA, L.; OLIVEIRA, V. Fabricação de vetrosas com a utilização de resíduos de vidro plano e vidro de bulbo de lâmpadas. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 28-33, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EdIPUCRS, 2007. 60 p.

DEMIR, I. Reuse of waste glass in building brick production. *Waste Management and Research*, v. 27, n. 6, p. 572-577, 2009.

DHANAPANDIAN, S.; MANOHARAN, C.; RAMKUMAR, T.; GNANAVELA, B.; SUTHARSAN, P.; SHANTHI, M. Effect of incorporation of granite and marble rejects in clay brick products: physico-mechanical analysis. *Acta Physica Polonica*, v. 118, n. 4, p. 688-695, 2010.

DÍAZ, L. A., TORRECCILLAS, R. Porcelain stoneware obtained from the residual muds of serpentinite raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 5, p. 2341-2345, 2006.

DONDI, M. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District Northern Apennines, Italy. Geology, composition and technological properties. *Applied. Clay Science*, v. 15, n. 3-4, p. 337-366, 1999.

DUALIBI FILHO, J.; ROCHA, J. C. Cerâmicas de alta alumina. *Informativo INT*, v. 20, n. 41, p. 19-23, 1988.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.



DUTRA, R. P. S. *Efeito da taxa de aquecimento nas propriedades de produtos da cerâmica estrutural*. 136 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

DUTRA, R. P. S.; ARAÚJO, P. A. S.; MACEDO, R. M. P. R.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U.; MARTINELLI, A. E.; PASKOCIMAS, C. A. Desenvolvimento de formulações de massas para a indústria de cerâmica vermelha do Rio Grande do Norte. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 11, n. 3, p. 41-46, 2006.

DUTRA, R. P. S.; VARELA, M. L. V.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, U. U.; PASKOCIMAS, C. A.; MELO, P. T. Avaliação da potencialidade de argilas do Rio Grande do Norte, Brasil. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 42-46, 2006.

EI-MAHLLAWY, M. S. Characteristics of acid resisting bricks made from quarry residues and waste steel slag. *Construction and Building Materials*, n. 22, p. 1887-1896, 2008.

FERNANDES, D. M. P.; BERG, E. A. T.; ARROYO, I. K. A. Estudos de folhelhos visando a obtenção de grés para produtos domésticos. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 42., 1998, Poços de Caldas. *Anais...* São Paulo: ABC, 1998, p. 129-132.

FIGUEIREDO, S. C. *Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV), gerada na millennium inorganic chemicals, em uma matriz cerâmica vermelha*. 80 p. Dissertação (Mestrado profissional em gerenciamento e tecnologias ambientais no processo produtivo) - Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2008.

FREITAS, C. S. R.; PEREIRA, I. A. F. S.; PEREIRA, M. L. G.; SIMÕES, T. C. R.; FERREIRA, A. A. L. Influência de diferentes processos de conformação nas características finais de produtos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 15-18, 2009.

GALDINO, A. G. S.; SILVA, M. H. P.; NOGUEIRA, R. E. F. Q. Estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas porosas de alumina a 1450 e 1150. In: Congresso Brasileiro e Encontro anual de Cerâmica, 48., 2004, Campinas. 48°. *Anais...*

GIRARDI, V. A. V. *Petrologia do complexo básico-ultrabásico de Piên - PR*. 146 p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1974.

GODINHO, K. O. Incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2004.

GODINHO, K. O.; SILVA, A. G. P.; HOLANDA, J. N. F. Efeito da granulometria e da dispersão de adições de vidro sobre as propriedades de corpos de cerâmica

vermelha queimados. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17., 2006, Foz do Iguaçu. *Anais...*

GRUN, E. Caracterização de argilas provenientes de Canelinha - SC e estudo de formulações de massas cerâmicas. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2007.

GÜNTHER, W. M. R. Minimização de resíduos e educação ambiental. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA, 7., 2000, Curitiba. *Anais...* Curitiba, 2000.

GUTZOW, I.; SCHMELZER, J. *The vitrous state: thermodynamic, structure, reology and crystallization*. Berlin: Springer, 1995. 468 p.

HAJJAJI, M.; KACIM, S.; BOULMANE, M. Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco). *Applied Clay Science*, v. 21, n. 3-4, p. 203-212, 2002.

HANUSKOVÁ, M.; CANNIO, M. Os materiais refratários. *Cerâmica Informação*, Florianópolis, n. 63, p. 24-29, 2011.

HARARA, O. M. *Análise estrutural, petrológica, e geocronológica dos litotipos da região de Piên (PR) e adjacências*. 196 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Indicadores: indústria*. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br> >. Acesso em: 26 de setembro de 2011.

JOHN, V. M. J. Panorama sobre a reciclagem de resíduos na construção civil. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 2., 1999, São Paulo. *Anais...* São Paulo: IBRACON, 1999. p. 44-55.

JOHN, V. M. *Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição para metodologia de pesquisa e desenvolvimento*. 102 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

KORNDOFER, G. H. *Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura*. Uberlândia: UFE-UFU, 2003. Boletim Técnico.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 54, n. 2, p. 155-159, 2001.

LOBATO, E. *Refratários*. Desenvolvimento de estudos para elaboração do Plano Duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Brasília, 2009. 22 p. Relatório Técnico 71: versão internet. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acesso em: 20 de agosto de 2011.

LORYUENYONG, V.; PANYACHAI, T.; KAEWSIMORK, K., SIRITAI, C. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management*, v. 29, p. 2717-2721, 2009.

LUZ, A. B.; COSTA, L.; POSSA, M.; ALMEIDA, S. *Tratamento de minérios*. Rio de Janeiro: CETEM/ CNPq, 1995.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Use of glass waste as a raw material in porcelain stoneware tile mixtures. *Ceramics International*, v. 33, p. 761-765, 2007.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, São Paulo, v. 54, n. 332, p. 411-417, 2008.

MACKENZIE, W. S.; ADAMS, A. E. *Atlas en color de rocas y minerales en lámina delgada*. Espanha: Masson, 1997. 215 p.

MAIA, S. B. *O Vidro e sua fabricação*. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 211 p.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Florianópolis: UFSC, 2004. 98p

MATTEUCCI, F.; DONDI, M.; GUARANI, G. Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, v. 28, p. 873-880, 2002.

MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva de gresificação. Parte II. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 2, n. 1-2, p. 23-26, 1997.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Matéria*, Rio de Janeiro, v. 12, n.1, 2007.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H. C. O Estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MONTEIRO, S. N.; DIAS, C. A. C. M.; MOTHE, A. V.; VIEIRA, C. M. F. Recycling of blast furnace sludge into clayey ceramics. In: Congress Annual Meeting & Exhibition, 136 th, 2007, Orlando. *Anais...* Orlando: TMS, 2007, p. 21-27.

MONTHÉ FILHO, H. F.; POLINANOV, H.; BARROSO, E. V.; MOTHÉ, C. G. Thermal and mechanical study from granite and marble industry. *Thermochimica Acta*, v. 392-393, p. 47-50, 2002.

MORAIS, D. M. *Briquetes de resíduos ligno-celulósicos como potencial energético para a queima de blocos cerâmicos: aplicação em uma indústria de cerâmica vermelha que abastece o Distrito Federal*. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

MORAIS, D. M.; SPOSTO, R. M. Propriedades tecnológicas e mineralógicas das argilas e suas influências na qualidade de blocos cerâmicos de vedação que abastecem o mercado do Distrito Federal. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 11, n. 5-6, p. 35-38, 2006.

MOREIRA, J. M. S.; MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, São Paulo, v. 51, p. 180-186, 2005.

MORELLI, A. C.; BALDO, J. B. Barbotinas cerâmicas contendo rejeito de vidro soda cal para maturação em baixa temperatura. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 8, n. 3, p. 42-46, 2003.

MOTTA, J. F. M.; CABRAL JUNIOR, M.; TANNOM L. C.; ZANARDO, A.; As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 33-40, 2002.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L. C.; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 9, n. 2, p. 33-46, 2004.

NAVARRO, J. M. F. *El vidrio*. 2 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1985. 667 p.

NORTON, F. H. *Introdução a tecnologia cerâmica*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1973. 324 p.

OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F. Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente de setor siderúrgico em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, São Paulo, v. 50, n. 314, p. 75-80, 2004.

PADILHA, A. F. *Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 1997.

PAULA G. R.; QUINTEIRO E.; BOSCHI A. O. Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 2, n. 3-4, p. 28-31, 1997.

PAULETTI, M. C. *Modelo para introdução de nova tecnologia em agrupamentos de nova em agrupamentos de micro e pequenas empresas: estudo de caso das indústrias de cerâmica vermelha no Vale do Rio Tijucas*. 154 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

PEDRAS CONGONHAS (PC). *Serpentinito*. Disponível em: <<http://www.pedrascongonhas.com.br>>. Acesso em: 24 de março de 2011.

PEREIRA FILHO, F. I.; COSIN, S.; VALERA, T. S.; TOFFOLI, S. M. Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 46., 2001, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABC, 2001.

PEREIRA FILHO, L. I.; COSIN, S.; TOFFOLI, S. M. Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha. Parte 2: Influência da granulometria. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15., 2002, Natal. *Anais...*

PEREIRA FILHO, L. ITOFFOLI, S. M. Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha. Parte 3: análise microestrutural. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 47., 2003, João Pessoa. *Anais...* São Paulo: ABC, 2003, p. 1187-1196.

PEREIRA, M. D.; BLANCO, J. A.; YENES, M.; PEINADO, M. Characterization of serpentinites to define their appropriate use as building stones. *Geological Society*, London, Special Publications, 271, p. 55-62, 2007.

PÉREZ, C. A. S.; PADUANI, C.; ARDISSON, J. D.; GOBBI, D.; THOMÉ, A. Caracterização de massas cerâmicas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha em São Domingos do Sul – RS. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 38-43, 2010.

PINTO, T. P. *Metodologia para a gestão diferenciada de resíduos sólidos da construção urbana*. 189 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

RAMOS, S. O.; MACEDO, R. S.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; NAVARRO, L. N. L.; NEVES, G. A. Caracterização de argilas usadas para cerâmica estrutural. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Campina Grande, v. 5, n. 3, p. 65-70, 2010.

REED, J. S. *Principles of ceramics processing*. New York: John Wiley & Sons, 1995.

REIS, J. P. *Incorporação de resíduos industriais em massa cerâmica usada na fabricação de Tijolos*. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2007.

SANTOS, C. V.; CHAGAS, A. A. P.; CASTRAL Jr., J. Estudo da influência da proporção dos argilominerais illita/ caulinita nas propriedades físicas de argilas da região de Santa Gertrudes (SP). In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 43., 2001. Florianópolis. *Anais...* São Paulo: ABC, 2001.

SANTOS, G. M. *Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha*. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 408 p.

SANTOS, P. S. *Tecnologia de argilas: aplicação às argilas brasileira*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. 340 p.

SCAPIN, M. A. *Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais*. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SCHUMANN, W. Tradução de: FRANCO, R. R.; DEL REY, M. *Rochas e minerais: minerais, gemas, rochas, minérios*. 3 ed. Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1994. 223 p. (SSSA Books Series, n. 7).

SEI, J.; TOURÉ, A. A.; OLIVIER-FOURCADE, J.; QUIQUAMPOIX, H.; STAUNTON, S.; JUMAS, J. C.; WOMES, M. Characterisation of kaolinitic clays from the Ivory Coast (West Africa). *Applied Clay Science*, v. 27, n. 3-4, p. 235-239, 2004.

SERPENTINITO. In: ENCICLOPÉDIA multimídia de minerais e atlas de rochas. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/index.html>>. Acesso em: 21 de março de 2011.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). *Cerâmica vermelha para construção: telha, tijolos e tubos*. São Paulo: Sebrae Nacional, 2008. 94 p. Sumário Executivo.

SHAO, Y.; LEFORT, T.; MORAS, S.; RODRIGUEZ, D. Studies on concrete containing ground waste glass. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 1, p. 91-100, 2000.

SHAYAN, A.; XU, A. Value-added utilization of waste glass in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 1, p. 81-89, 2004.

SHIH, P. H.; WU, Z. Z.; CHIANG, H. L. Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Management*, v. 24, p. 1043-1047, 2004.

SIGA JUNIOR, O. *Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: geocronologia e evolução crustal*. 212 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

SILVA, J. B. Avaliação da potencialidade dos resíduos de gesso de revestimento incorporados em formulações de massas cerâmicas. 136 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SISSINO, C. L. Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 369-374, 2003.

SOARES, J. M. D.; QUINTANA, L. M. H.; ANGNES, F. B. Ensaios tecnológicos utilizadas em olarias para produção de cerâmica vermelha. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 42., 1998, Poços de Caldas. *Anais...* São Paulo: ABC, 1998, p. 272-274.

SOUZA, E. T. A.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Revestimento cerâmico com granito e argila caulinítica. *Cerâmica*, São Paulo, v. 50, n. 314, 122-127 p, 2004.

SOUZA, G. P.; SOUSA, S. J. G.; TERRONES, L. A. H.; HOLANDA, J. N. F. Mineralogical analysis of Brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic. *Cerâmica*, São Paulo, v. 51, n. 320, p. 382-387, 2005.

TEIXEIRA, A. M. S., GARRIDO, F. M. S., SAMPAIO, J. A., MEDEIROS, E. M. Caracterização da rocha serpentinito para aplicação como corretivo de solos ácidos. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 23., 2009, Gramado. *Anais...* Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009.

TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, S. A.; NOBRE, M. A. L. Propriedades físicas e mecânicas de cerâmicas conformados com argilas do oeste do estado de São Paulo, Brasil. *Cerâmica*, São Paulo, v. 50, n. 315, p. 268-273, 2004.

TERRO, M. J. Properties of concrete made with recycled crushed glass at elevated temperatures. *Building and Environment*, v. 41, n. 5, p. 633–639, 2006.

TUCCI, A.; ESPOSITO, L.; RASTELLI, E.; PALMONARI, C.; RAMBALDI, E. Use of sodalime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 1, p. 83-92, 2004.

VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 318 p.

VICENZI, J. *Efeito da adição de chamota em uma massa cerâmica de argila vermelha*. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

VIEIRA, C. M. F.; CARDOSO, B. R.; MONTEIRO, S. N. *Influência da adição de argila fundente em massa de cerâmica vermelha caulinítica*. Jornadas SAM/ CONAMET/ Simpósio Matéria, p. 796-799, 2003.

VIEIRA, C. M. F.; HOLANDA, J. N. F.; PINATTI, D. G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. *Cerâmica*, São Paulo, v. 46, n. 297, p. 15-18, 2000.

VIEIRA, C. M. F.; INTORNE, S. C.; VERNILLI JÚNIOR, F.; MONTEIRO, S. N. Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. *Matéria*, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 269-275, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N.; DUAIBI FILHO, J. Formulação de massa de revestimento cerâmico com argilas plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 6, n. 6, p. 43-49, 2001.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Incorporation of granite waste in red ceramics. *Materials Science and Engineering*, v. 373, n. 1-2, p. 115-121, 2004.

VIEIRA, C. M. F.; FEITOSA, H. S.; MONTEIRO, S. N. Avaliação da secagem de cerâmica vermelha através da curva de Bigot. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 8, n. 2, p. 42-46, 2003.

WACHTMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTHEWSON, M. J. *Mechanical properties of ceramics*. 2<sup>nd</sup> ed. New Jersey: Hoboken, 2008.

WHITE, G. N.; DIXON, J. B. *Soil mineralogy with environmental applications*. Madison: Soil Science Society of America, 2002. 966 p.